

GISELI MARIA MOREIRA

**Espalhamento de Elétrons por Moléculas de
CCl₄, XF₄ (X = Si, Ge) e 1,2-butadieno**

Curitiba

2016

GISELI MARIA MOREIRA

Espalhamento de Elétrons por Moléculas de CCl_4 , XF_4 ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$) e 1,2-butadieno

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Henrique Franco Bettega

Curitiba

2016

M838e

Moreira, Giseli Maria

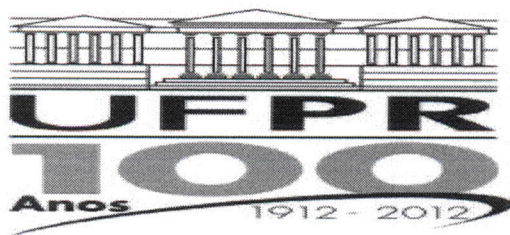
Espalhamento de elétrons por moléculas de CCl_4 , XF_4 ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}$) e 1,2-butadieno/ Giseli Maria Moreira. – Curitiba, 2016.
104 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Física, 2016.

Orientador: Márcio Henrique Franco Bettega .
Bibliografia: p. 95-104.

1. Colisões elétron-molécula. 2. Espalhamento elástico. 3. Eletrônica molecular. I. Universidade Federal do Paraná. II. Bettega, Márcio Henrique Franco. III. Título.

CDD: 539.72112



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado da aluna **GISELI MARIA MOREIRA**, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: “*Espalhamento de Elétrons por Moléculas de CCl_4 , XF_4 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$), e 1,2-butadieno*”.

Curitiba, 24 de fevereiro de 2016.

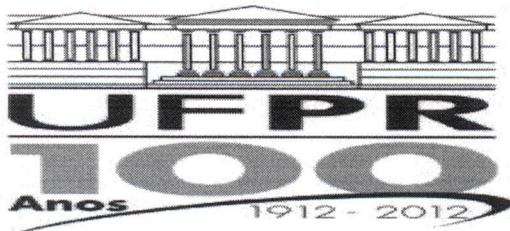
Banca Examinadora

Assinatura

Prof. Dr. Marcio Henrique Franco Bettega (UFPR)

Prof. Dr. Sergio d'Almeida Sanchez (UFPR)

Prof. Dr. Fabio Zappa (UFJF)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Espalhamento de Elétrons por Moléculas de CCl_4 , XF_4 ($X = \text{Si}, \text{Ge}$), e 1,2-butadieno”.

ALUNA

GISELI MARIA MOREIRA

Em sessão pública iniciada às dez horas do dia 24 de fevereiro de 2016, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR a candidata com o conceito global A.

Banca Examinadora

Assinatura

Conceito

Prof. Dr. Marcio Henrique Franco
Bettega (UFPR)

Marcio H. F. Bettega

A

Prof. Dr. Sergio d'Almeida Sanchez
(UFPR)

Sergio d'Almeida Sanchez

B

Prof. Dr. Fabio Zappa (UFJF)

Fabio Zappa

A

*Dedico esta dissertação aos meus pais
Sandra e Paulo.*

RESUMO

Nesta dissertação apresentamos os resultados calculados para o espalhamento elástico de elétrons por moléculas de CCl_4 , XF_4 ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$) e 1,2-butadieno. As moléculas alvo foram descritas na aproximação de núcleos fixos (Born-Oppenheimer), através do método de Hartree-Fock. Para os cálculos de espalhamento, utilizamos o método multicanal de Schwinger, implementado com pseudopotenciais de Bachelet, Hamann e Schlüter. Dentro desse método utilizamos duas aproximações para descrever o efeito de interação do elétron incidente com a molécula alvo, a saber, aproximação estático-troca, a qual não leva em conta a deformação da nuvem eletrônica do alvo pelo elétron incidente, e a estático-troca mais polarização, na qual é permitida a deformação da nuvem eletrônica. Para o CCl_4 mostramos a seção de choque integral, seção de choque de transferência de momento e seções de choque diferenciais. Detectamos a presença de duas ressonâncias de forma na seção de choque em 0,75 eV e 8 eV, e também um estado ligado. Para o SiF_4 e GeF_4 , obtivemos as seções de choque integral, transferência de momento e diferenciais. No SiF_4 observamos a presença de uma ressonância de forma em 8,5 eV e um mínimo de Ramsauer-Townsend em 0,45 eV. No GeF_4 observamos uma ressonância de forma ao longo da seção de choque em 6 eV, e também a presença de um estado virtual. Para o 1,2-butadieno o procedimento *Born-closure* foi empregado para levar em conta o efeito do momento de dipolo e calculamos a seção de choque integral. Encontramos uma ressonância pronunciada nessa seção de choque em 2,4 eV, valor muito próximo ao da posição da ressonância encontrada no aleno em 2,5 eV. As ressonâncias identificadas nas seções de choque foram caracterizadas e suas posições comparadas com os resultados experimentais e de outros métodos teóricos disponíveis na literatura, com os quais obtivemos uma boa concordância.

ABSTRACT

In this work we present the results for calculations of the elastic electron scattering by CCl_4 , XF_4 ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$) and 1,2-butadiene molecules. The targets were described within the fixed-nuclei approximation (Born-Oppenheimer) through the Hartree-Fock method. The scattering calculations were done using the Schwinger multichannel method implemented with pseudopotentials of Bachelet, Hamann and Schlüter. Within these methods, we used two approaches to describe the effect of interaction of the incident electron with the target molecule: the static-exchange approximation, which ignores the deformation of the target electronic cloud due to the incoming electron, and static-exchange plus polarization, which allows this deformation. For CCl_4 , SiF_4 and GeF_4 we show the integral, momentum transfer and differential cross sections. For 1,2-butadiene, we show the integral and differential cross sections and employ the Born-closure procedure to take into account the effect of dipole moment in this molecule. We also compared the position of the resonances with the allene integral cross section. For the CCl_4 we detected two shape resonances in the cross section at 0.75 eV and 8 eV and also a bound state. In SiF_4 and GeF_4 we observed resonances at 8.5 eV to SiF_4 and 6 eV to GeF_4 , and we investigated the presence of a Ramsauer-Townsend minimum at 0.45 eV to SiF_4 molecule and a virtual state to the GeF_4 molecule. Finally, we compared the ICS of 1,2-butadiene with allene to identify and characterize their resonances at 2.4 eV and 2.5 eV. Resonances identified in the cross sections were characterized and their positions compared with experimental results and other theoretical methods available in the literature, with which we obtained a good agreement.

AGRADECIMENTOS

- A Deus e a Nossa Senhora do Perpétuo Socorro;
- ao professor Dr. Márcio Henrique Franco Bettega pela orientação, pelos cafés, pelo exemplo e pela paciência;
- aos meus colegas do grupo de Física Atômica e Molecular (COMO É BOM FAZER PARTE DE UM GRUPO), em especial:

à Alessandra por toda ajuda desde os tempos da iniciação científica e por nunca me abandonar mesmo estando em Portugal,

ao Prof. Dr. Thiago Corrêa de Freitas por sempre responder aos meus emails desesperados em horas inusitadas,

ao Diego pela ajuda e por ter me cedido o modelo dessa dissertação;

- aos professores Sergio d'Almeida Sanchez, Fabio Zappa, Renato Moreira Angelo e Wilson Marques Junior pelas correções e sugestões nessa dissertação;
- ao professor Dr. Carlos de Carvalho pelo suporte computacional;
- à CAPES pelo dinheiro;
- aos meus pais Sandra e Paulo (vocês são tudo na minha vida, muito obrigada por sempre me incentivarem, acreditarem em mim e por sempre me ajudarem em tudo), ao meu irmão Paulo, à minha madrinha Budi, a minha vó Carolina e ao meu avô Antônio (em memória);
- ao meu marido César pelos cafés, doces e por ficar acordado comigo nas noites da escrita da dissertação;
- aos colegas da pós-graduação, em especial: Viviane (mais do que uma colega, uma amiga) que está me suportando desde a graduação e espero que não brigue comigo

pelos próximos 50 anos, Nicholas por dividir doces comigo, Jeniffer pelas conversas, à Ana e ao Jonas.

Sumário

Agradecimentos	iv
Sumário	v
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	ix
1 Introdução	1
2 Descrição teórica	8
2.1 Descrição teórica da molécula alvo	9
2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	9
2.1.2 A equação de Hartree-Fock	10
2.2 O problema de espalhamento	18
2.3 Princípio Variacional de Schwinger	20
2.4 O Método Multicanal de Schwinger	28
2.5 Mudança de Referencial	35
2.6 Métodos de aproximação	37
2.6.1 SE	37
2.6.2 SEP	38

2.7	Orbitais Virtuais Melhorados e Orbitais Virtuais Modificados	39
2.8	Os Pseudopotenciais	41
2.9	<i>Born-closure</i>	43
2.10	Ressonâncias	46
3	Molécula CCl₄	49
3.1	Introdução	49
3.2	Procedimentos Computacionais	50
3.3	Resultados e Discussão	52
4	Moléculas XF₄ (X=Si, Ge)	60
4.1	Introdução	60
4.2	Procedimentos Computacionais	61
4.3	Resultados e Discussões	63
4.3.1	Tetrafluoreto de Silício	63
4.3.2	Tetrafluoreto de Germânio	68
5	Molécula 1,2-butadieno	75
5.1	Introdução	75
5.2	Procedimentos Computacionais	76
5.3	Resultados e Discussões	79
6	Conclusões	86
	Apêndice A	89
	Referências Bibliográficas	95

Lista de Figuras

1.1	DEA direta	3
1.2	DEA indireta	3
2.1	Representação do processo de espalhamento de um elétron por uma molécula	19
2.2	Representação da geometria do problema	23
2.3	Ângulos utilizados na rotação	36
2.4	Espalhamento elástico por uma esfera rígida.	45
2.5	Esquema do comportamento do potencial efetivo	47
3.1	Representação geométrica do tetracloreto de carbono	50
3.2	Seção de choque integral CCl_4	52
3.3	Decomposição por simetria CCl_4	54
3.4	Representação gráfica dos orbitais LUMO e LUMO+1	55
3.5	Decomposição por simetria de acordo com o grupo T_d	56
3.6	Seção de choque de transferência de momento CCl_4	57
3.7	Seção de choque diferencial para o CCl_4	58
3.8	Autofase CCl_4	58
4.1	Estrutura geométrica das moléculas SiF_4 e GeF_4	62
4.2	Seção de choque integral SiF_4	64

4.3	Decomposição por simetria SiF_4	65
4.4	Seção de choque de transferência de momento SiF_4	66
4.5	Seção de choque diferencial SiF_4	66
4.6	Autofase SiF_4	67
4.7	Seção de choque integral GeF_4	69
4.8	Seção de choque de transferência de momento GeF_4	70
4.9	Decomposição por simetria GeF_4	70
4.10	Seção de choque diferencial GeF_4	71
4.11	Seção de choque da onda-s e sua autofase do GeF_4	73
5.1	Estrutura geométrica das moléculas 1,2-butadieno e aleno	78
5.2	Seção de choque integral para o 1,2-butadieno e aleno	80
5.3	Decomposição por simetria 1,2-butadieno	81
5.4	Representação gráfica dos orbitais LUMO e LUMO+1 para o 1,2-butadieno.	82
5.5	Representação gráfica do orbital LUMO para o aleno.	82
5.6	Planos de reflexão 1,2-butadieno e aleno	83
5.7	Seção de choque integral comparando 1,2-butadieno e aleno	84
1	Comprimento de espalhamento	93

Lista de Tabelas

2.1	Tipo da função cartesiana	17
3.1	Funções gaussianas cartesianas usadas para o carbono e o cloro.	51
3.2	Relação entre os grupos de simetria C_{2v} e T_d	52
4.1	Funções gaussianas cartesianas usadas para o silício, germânio e flúor. . . .	62
4.2	Autovalores e comprimentos de espalhamento	73
5.1	Funções gaussianas cartesianas usadas para carbono no 1,2-butadieno. . . .	77
5.2	Funções gaussianas cartesianas usadas para carbono no aleno.	77
5.3	Funções gaussianas cartesianas usadas para o hidrogênio	77
5.4	Valores de l_{SMC} utilizados na correção do dipolo da molécula	79

CAPÍTULO 1

Introdução

Nos últimos anos, o estudo de colisões de elétrons por moléculas vem despertando muito interesse da comunidade científica, principalmente nas áreas industrial e biológica. Com esses estudos é possível obter uma série de características das colisões como, por exemplo, a seção de choque a qual fornece informações a respeito das ressonâncias (estados metaestáveis) de uma determinada molécula. Estas ressonâncias estão associadas ao processo conhecido como dissociação por elétron aprisionado que pode ocorrer em plasmas frios utilizados na indústria microeletrônica, e até mesmo no DNA.

Na indústria, a principal aplicação é em plasmas de processamento (ou plasmas frios) [1–4], os quais são obtidos geralmente em uma câmara de vácuo, onde uma pequena quantidade de um gás é introduzida. Nessa câmara o gás é submetido a um campo eletromagnético alternado e sofre ionização parcial. Ganhando energia do campo eletromagnético, os elétrons liberados colidem com as moléculas do gás e geram outras espécies secundárias através de processos dissociativos (como a dissociação por elétron aprisionado). Por isso, os dados da seção de choque (elástica, inelástica e de ionização) são de fundamental importância para a compreensão da dinâmica dos plasmas [5, 6], e oferecem um melhor entendimento a respeito das espécies secundárias geradas. A grande aplicação desses plasmas frios se dá na microeletrônica, onde através dos meios de descarga são geradas espécies químicas responsáveis pela deposição de filmes (*coating*), corrosão

controlada de superfícies (*etching*), limpeza de materiais (*cleaning*), etc. Com estas técnicas, é possível modificar as propriedades das superfícies de materiais expostos ao plasma, como por exemplo dureza, resistência mecânica ou aderência, compatibilidade química ou biológica, etc [1].

Na área biológica, foi descoberto por Boudaïffa *et al.* [7] que elétrons de baixa energia podem levar à quebra de simples ou dupla fita no DNA. Segundo os autores, essas quebras são iniciadas pelo aprisionamento do elétron do contínuo, levando ao surgimento de íons temporários e estes causariam a quebra nas cadeias do DNA [7]. Os autores verificaram que o processo de aprisionamento desses elétrons, ou DEA (DEA, do inglês *Dissociative Electron Attachment*), ocorre em alguma subunidade do DNA (açúcares ou bases do DNA) [8], ou seja, é local e não depende da sua estrutura total [9]. Após esse relato, muitos pesquisadores, tanto teóricos como experimentais, motivaram-se a investigar e compreender a interação de elétrons de baixa energia com moléculas de interesse biológico [9–17].

O surgimento do íon negativo temporário, também conhecido como ressonância, consiste no aprisionamento temporário do elétron do contínuo por um dos orbitais desocupados da molécula. Dependendo do mecanismo de aprisionamento do elétron na molécula, a ressonância é classificada como de forma, caroço excitado ou de Feshbach. Se o elétron do contínuo ocupar um desses orbitais as ressonâncias podem ser de natureza σ^* ou π^* dependendo da natureza do orbital. Esse íon sobrevive tempo suficiente (o tempo de vida típico de uma ressonância é da ordem de 10^{-15} s e o tempo típico de vibração é da ordem de 10^{-14} s [18, 19]) de modo a alterar a dinâmica vibracional dos núcleos, podendo levar a molécula à dissociação.

Um modelo computacional baseado em cálculos de estado ligado (estrutura eletrônica) para o processo de DEA foi proposto por Anusiewicz *et al.* [20], considerando que a dissociação de uma molécula pode ocorrer de forma direta ou indireta (figura 1.1 e 1.2 respectivamente). Na dissociação direta um elétron com energia E atinge uma molécula A-B, sendo que A e B estão quimicamente ligados, e o elétron incidente é aprisionado em um orbital antiligante σ^* após o aprisionamento e pode ocorrer o decaimento do íon

$(A-B)^-$ em um processo elástico ou um processo de quebra da ligação entre A-B gerando $A+B^-$. Na dissociação indireta os processos são diferentes pois consistem no aprisionamento de um elétron por um orbital vazio em uma região da molécula enquanto acontece a quebra de uma ligação em outra região. O elétron é aprisionado por um orbital π^* da molécula neutra formando o íon negativo. Em seguida, os núcleos passam a se mover em uma nova curva de energia potencial do ânion π^* . A dissociação ocorre quando a curva de potencial do ânion π^* cruza com a curva de potencial do ânion σ^* . Após o acoplamento das curvas de π^* e σ^* os núcleos do íon passam a mover-se na curva de potencial σ^* , ocorrendo assim a dissociação dos fragmentos A e B.

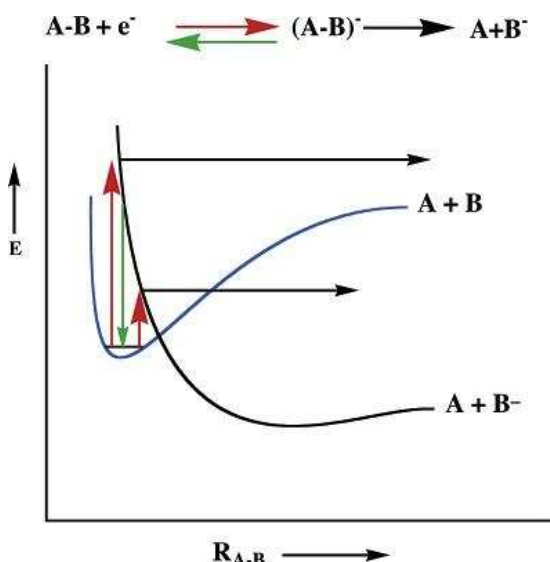


Figura 1.1: Dissociação (DEA) direta. A flecha vermelha representa a captura de elétrons; a flecha verde representa o decaimento em processo elástico; a flecha preta representa a dissociação que surge quando uma molécula é atingida por um elétron e via DEA direta os fragmentos A e B⁻ são gerados; curva de energia potencial da molécula neutra (A-B) em azul; e curva de energia potencial do íon $(A-B)^-$ em preto [20].

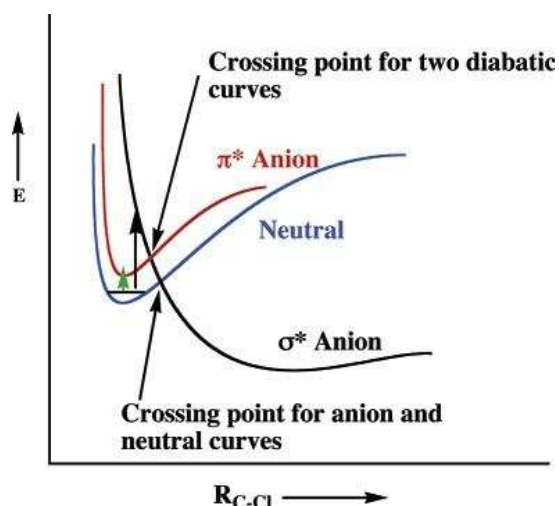


Figura 1.2: Dissociação (DEA) indireta. Ilustração do estado da molécula neutra, ânion σ^* , e ânion π^* relativo às espécies de $A-B$. A curva de energia potencial da molécula neutra (A-B) em azul; curva de energia potencial do íon $(A-B)^-$ com o elétron aprisionado no orbital σ^* em preto; e a curva de energia potencial do ânion $(A-B)^-$ com o elétron aprisionado no orbital π^* em vermelho [20].

O problema de espalhamento é um problema de muitos corpos, cuja a solução exata da equação de Schrödinger é algo complicado de se obter. A fim de contornar esse problema, recorreremos a alguns métodos para obter uma boa solução aproximada [21, 22]. Os métodos de aproximações empregados nesse trabalho iniciam-se considerando uma

aproximação de núcleos fixos no espaço, a aproximação de Born-Oppenheimer [23], pois os núcleos se movem mais vagarosamente que os elétrons do problema.

Uma outra aproximação que levamos em conta é que só iremos considerar os efeitos de troca, devido à indistinguibilidade dos elétrons, e os efeitos coulombianos entre o elétron incidente e a molécula alvo, sendo essa uma aproximação conhecida como estático-troca (SE). No entanto, para o espalhamento de baixa energia a molécula alvo sofre o efeito da distorção da sua nuvem eletrônica pelo campo elétrico do elétron incidente, fenômeno genericamente denominado de polarização. Para esse caso, os efeitos de polarização são importantes e é mais adequado utilizarmos a aproximação estático-troca mais polarização (SEP) [21].

O alvo molecular é descrito utilizando-se a aproximação de Hartree-Fock [23], que é um método variacional com a energia eletrônica como funcional e os spin-orbitais como parâmetros variacionais. Um conjunto de equações íntegro-diferenciais não lineares acopladas de Hartree-Fock é obtido quando impomos que o conjunto de spin-orbitais é tal que minimiza a energia eletrônica do sistema (sujeito ao vínculo de ortonormalidade dos spin-orbitais). No entanto, introduzindo-se [24] uma expansão em uma base conhecida para os orbitais moleculares é possível transformar essas equações íntegro-diferenciais em um problema matricial.

Existe uma série de métodos desenvolvidos para o estudo de espalhamento de elétrons por moléculas em baixas energias (até 50 eV) [25–29]. Um destes é o método multicanal de Schwinger (SMC) [30–32], que é um método variacional para calcular a amplitude de espalhamento. No método SMC é possível realizar o cálculo de espalhamento elástico e inelástico, incluindo efeitos de troca e efeitos de polarização, para moléculas com geometrias arbitrárias. O SMC (assim como outros métodos) também permite a implementação de pseudopotenciais, os quais descrevem os elétrons de caroço da molécula por meio de um pseudopotencial. Desta forma, ao representar os elétrons de caroço por um pseudopotencial diminuímos o número de elétrons e conseqüentemente o custo computacional (memória RAM, tempo de processamento e espaço em disco rígido). Assim, podemos estudar sistema com muitos elétrons e/ou com átomos pesados.

Nesse trabalho serão apresentadas as seções de choque de espalhamento elástico de elétrons à baixa energia por moléculas de tetracloreto de carbono (CCl_4), tetrafluoreto de silício (SiF_4), tetrafluoreto de germânio (GeF_4) e 1,2-butadieno (C_4H_6). Os cálculos de espalhamento foram efetuados utilizando-se a aproximação de núcleos fixos [23] através do método multicanal de Schwinger [30–32], implementado com pseudopotenciais (SMCPP) de Bachelet, Hamann, Schlüter (BHS) [33, 34] dentro de duas aproximações: estático-troca e estático-troca mais polarização. Para ambas as aproximações as energias de incidência do elétron foram de até 15 eV.

A molécula de CCl_4 tem sido usada em algumas aplicações industriais, dentre as quais podemos citar, extintores de incêndio e gás de processamento de plasma [35]. Devido à presença de ligações simples, são esperadas para essa molécula ressonâncias tipo σ^* . Identificamos a presença de ressonâncias de forma, e comparamos nossos resultados com os disponíveis na literatura. Burrow *et al.* [36, 37] investigaram a formação do íon negativo temporário usando espectroscopia de transmissão eletrônica (ETS), e observaram um ânion na simetria T_2 (no caso de moléculas os estados eletrônicos são denominados de acordo com o grupo de simetria da molécula, neste caso T_d) com afinidade eletrônica vertical de -0,94 eV. Jones *et al.* [38], Szymkowski *et al.* [39], Hamada e Sueoka [40] mediram a seção de choque total (TCS) e todos os autores encontraram duas estruturas na seção de choque; a primeira em 1,2 eV e a segunda em 7,5 eV. Recentemente, Limão-Vieira *et al.* [35] mediram a seção de choque diferencial para energias entre 1,5 eV até 100 eV. Também temos os cálculos de seção de choque integral elástica feitos por Tossel e Davenport [41] e Curik *et al.* [42] e os últimos mostraram a presença de três estruturas nas seções de choque para essa molécula. Os autores também sugerem a presença de um mínimo de Ramsauer-Townsend na seção de choque elástica.

As moléculas SiF_4 e GeF_4 são importantes em gases de processamento industrial, utilizados em aplicações nas indústrias de semicondutores e fibras óticas [43]. Identificamos a presença de uma estrutura na seção de choque do SiF_4 e GeF_4 , e comparamos nossos resultados com os disponíveis na literatura.

Para o SiF_4 , Tossel e Davenport [41] calcularam a seção de choque elástica através

do método de espalhamento múltiplo $X\alpha$, encontrando evidências de um mínimo na seção de choque em torno de 1 eV e uma estrutura em torno de 3 eV. Hunter *et al.* [44] mediram a velocidade de arrasto dos elétrons no gás molecular de SiF_4 , em um trabalho sobre plasmas frios e sugeriram a presença de um mínimo de Ramsauer-Townsend na molécula de SiF_4 . Wan *et al.* [5] mediram a seção de choque total utilizando espectroscopia eletrônica de transmissão e os autores encontraram uma estrutura na seção de choque em torno de 8,5 eV. Szmytkowski *et al.* [45] mediram a seção de choque total utilizando a técnica de transmissão linear e encontraram uma estrutura na seção de choque em 8,5 eV. Curik *et al.* [46] calcularam a seção de choque total pelo modelo de expansão de centros simples para camadas fechadas CC-SCE (do inglês, *Close-Coupling-Single-Center-Expansion*) no espalhamento de elétrons de alvos poliatômicos. Os autores encontraram uma estrutura em 7 eV na seção de choque referente à simetria T_2 e relataram também evidências de um mínimo de Ramsauer-Townsend em 0,2 eV. Kato *et al.* [47] mediram a seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons, entre 1,5 a 200 eV.

Para o GeF_4 temos o trabalho de Szmytkowski *et al.* [48], no qual os autores mediram a seção de choque total utilizando o método de transmissão linear. Os autores encontraram uma ressonância em torno de 6,5 eV a qual associaram à simetria T_2 . Kato *et al.* [49] mediram a seção de choque diferencial entre 3 eV a 200 eV. O mais recente trabalho foi o de Goswami *et al.* [50]. Neste trabalho os autores calcularam a seção de choque total (TCS), seção de choque diferencial e de transferência de momento pelo método da matriz R, identificando uma ressonância ao longo da seção de choque integral em torno de 5,69 eV.

E o último sistema estudado nessa dissertação foi o 1,2-butadieno, que é um hidrocarboneto isômero do C_4H_6 . Essa classe de moléculas tem sua aplicação em diagnósticos por radiação [51], tecnologia de plasmas [52] e queima de combustíveis [53]. Identificamos e caracterizamos as ressonâncias do 1,2-butadieno e também vamos mostrar os resultados da seção de choque integral para o aleno (que é um isômero do C_3H_4). Incluímos os resultados do aleno para compará-los com os resultados do 1,2-butadieno, mostrando que ao trocar um hidrogênio do aleno por um radical metil (CH_3) obtemos uma seção de choque

integral com magnitudes diferentes, porém, a posição das ressonâncias são encontradas na mesma energia. Os trabalhos na literatura para essa molécula são bastante escassos. Recentemente, Szmytkowski *et al.* [54] mediram a seção de choque integral via método de transmissão linear eletrônica e encontraram uma ressonância pronunciada na seção de choque em torno de 2,3 eV. Com os resultados obtidos por estes autores comparamos a posição das ressonâncias que calculamos neste trabalho.

A dissertação está estruturada da seguinte forma: no capítulo 2, faremos uma breve descrição do alvo, do processo de espalhamento e do método utilizado para o cálculo das seções de choque; nos outros capítulos que seguem, iremos mostrar os resultados obtidos, para a molécula CCl_4 no capítulo 3; para as moléculas SiF_4 e GeF_4 no capítulo 4 e para o 1,2-butadieno no capítulo 5; e por fim, no capítulo 6, apresentaremos uma conclusão geral sobre todos os sistemas aqui estudados.

CAPÍTULO 2

Descrição teórica

Nesse capítulo iremos mostrar a fundamentação teórica do nosso trabalho. Inicialmente precisamos descrever o alvo (a molécula) utilizando o método de Hartree-Fock e a aproximação de Born-Oppenheimer. Feita a descrição do alvo, partimos para a explicação do problema de espalhamento (elétron-molécula), no qual utilizamos o Método Multicanal de Schwinger. Após a descrição do SMC, vamos falar brevemente sobre as aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização (SE e SEP respectivamente), orbitais virtuais melhorados (IVOs) e orbitais virtuais modificados (MVOs), pseudopotenciais, procedimento *Born-closure* e ressonâncias.

Nesse trabalho são empregadas as unidades atômicas, de modo que [23] $\hbar = e = m_e = 1$, sendo que \hbar é a constante de Planck (h) dividida por 2π , e é a carga elementar e m_e é a massa do elétron. A unidade de comprimento aqui usada é o raio de Bohr (a_0), a unidade usada para a seção de choque integral é raio de Bohr ao quadrado (a_0^2), e ao comparar os resultados com os disponíveis na literatura, utilizamos a unidade angstrom ao quadrado (\AA^2) na seção de choque integral. A relação entre um raio de Bohr e angstrom é dada por $a_0 = 0,5291 \text{ \AA}$.

2.1 Descrição teórica da molécula alvo

O nosso alvo molecular é descrito através do método de Hartree-Fock, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer [23, 55]. Sabemos que a Equação de Schrödinger é complicada de ser resolvida de forma exata, até mesmo para moléculas pequenas. Então, é preciso recorrer a métodos de aproximações para assim ser possível resolver esse problema.

2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Umas dessas aproximações é a aproximação de Born-Oppenheimer [23], a qual considera os núcleos das moléculas fixos. Nesta aproximação, basicamente é considerado que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons, como consequência seus movimentos (rotação e vibração) possuem tempos característicos muito maiores que o tempo característico do movimento eletrônico (colisão e excitação eletrônica) [19].

O Hamiltoniano para uma molécula com N elétrons e M núcleos em unidades atômicas é:

$$H_{molecula} = \sum_{i=1}^N -\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{A=1}^M -\frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.1)$$

onde r_{iA} é a distância entre o i -ésimo elétron e o A -ésimo núcleo; r_{ij} é a distância entre o i -ésimo e j -ésimo elétrons; R_{AB} é a distância entre o A -ésimo e B -ésimo núcleos; M_A é a relação entre a massa do núcleo A e a massa do elétron, Z_A e Z_B são os números atômicos do núcleo A e do núcleo B respectivamente. O primeiro termo é o operador de energia cinética dos elétrons; o segundo termo é o operador energia cinética dos núcleos; o terceiro termo é a atração coulombiana entre os elétrons e os núcleos; o quarto termo é a repulsão entre os elétrons; e o quinto termo é a repulsão entre os núcleos. Podemos nos atentar ao fato de que os núcleos são muito mais massivos que os elétrons, sendo assim, o movimento dos núcleos é bem mais lento do que o movimento dos elétrons. Então é possível admitir uma configuração fixa para os núcleos onde resolveremos apenas a equação eletrônica de Schrödinger. Para tal, não precisamos levar em consideração o termo de energia cinética

dos núcleos, de forma que o Hamiltoniano da molécula passa a ser escrito como:

$$H_{molecula} = H_{elettronico} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

o segundo termo da equação (2.2), que é o termo de repulsão entre os núcleos, pode ser considerado constante, de forma que passamos então a resolver apenas o Hamiltoniano eletrônico ($H_{elettronico}$), sendo este escrito como:

$$H_{elettronico} = \sum_{i=1}^N -\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.3)$$

2.1.2 A equação de Hartree-Fock

Passemos agora para a descrição do estado fundamental da molécula utilizando o método (variacional) de Hartree-Fock. Aqui, a função de onda (tentativa) eletrônica antissimétrica para um sistema de N elétrons é representada por um determinante de Slater (dependendo parametricamente das coordenadas nucleares):

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

onde $(N!)^{-1/2}$ é um fator de normalização. Esse determinante é formado por um conjunto de spin-orbitais:

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle, \quad (2.5)$$

esses spin-orbitais fornecem a posição espacial do elétron $\psi(\mathbf{r})$ e o seu spin: *up* para $\alpha(\omega)$ e *down* para $\beta(\omega)$:

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ \psi(\mathbf{r})\beta(\omega), \end{cases} \quad (2.6)$$

onde ω corresponde à coordenada de spin, \mathbf{r} corresponde a três coordenadas espaciais, e \mathbf{x} é a representação das quatro coordenadas mencionadas anteriormente $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \omega)$.

O princípio variacional é aplicado de forma a obter o melhor conjunto de $\chi_j(\mathbf{x}_i)$, sendo que a melhor função de onda é aquela que minimiza a energia:

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H_e | \Phi_0 \rangle, \quad (2.7)$$

a qual (2.7) é um funcional dos spin-orbitais $\{\chi_j(\mathbf{x}_i)\}$. A energia total é escrita na forma de um funcional de spin-orbitais:

$$E_0[\{\chi_j\}] = \sum_{j=1}^N [j|h|j] + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N [jj|kk] - [jk|kj], \quad (2.8)$$

onde $[j|h|j]$ é a notação usada para representar a integral de um elétron, $[jj|kk]$ e $[jk|kj]$ são notações que representam integrais de dois elétrons. A integral de um elétron e as integrais de dois elétrons, chamadas de integrais de Coulomb e de troca são escritas como:

$$[j|h|j] = k_{jj} = \int d\mathbf{x}_1 \chi_j^*(\mathbf{x}_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_2 \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \chi_j(\mathbf{x}_1), \quad (2.9)$$

$$[jj|kk] = J_{jk} = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_j^*(1) \chi_j(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_k^*(2) \chi_k(2), \quad (2.10)$$

e

$$[jk|kj] = K_{jk} = \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \chi_j^*(1) \chi_k(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_k^*(2) \chi_j(2), \quad (2.11)$$

onde a integral de um elétron é a média de energia cinética e energia de atração nuclear de um elétron, a integral de Coulomb é devida a repulsão entre as nuvens eletrônicas dos elétrons e a integral de troca é devida a natureza antissimétrica do determinante de Slater. Então, para obter as equações de Hartree-Fock precisamos minimizar $E_0[\{\chi_j(\mathbf{x}_i)\}]$ com respeito aos spin-orbitais, impondo que estes sejam ortonormais. Isto é, sujeitando-a ao

vínculo da forma:¹

$$[j|k] - \delta_{jk} = 0, \quad (2.12)$$

então, obtemos o funcional $\mathcal{L}[\chi_j(\mathbf{x}_i)]$ para os spin-orbitais, o qual tem a seguinte forma:

$$\mathcal{L}[\{\chi_j(\mathbf{x}_i)\}] = E_0[\{\chi_j(\mathbf{x}_i)\}] - \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \varepsilon_{kj}([j|k] - \delta_{jk}), \quad (2.13)$$

onde os coeficientes ε_{kj} são os multiplicadores de Lagrange. Pelo fato de \mathcal{L} ser real e $[j|k] = [k|j]^*$, os multiplicadores de Lagrange devem ser elementos de uma matriz hermitiana (mais detalhes na referência [23]). Impondo a condição que $\delta\mathcal{L}[\{\chi_j\}]$ seja estacionário, com relação a pequenas variações dos spin-orbitais, do tipo $\chi_j \rightarrow \chi_j + \delta\chi_j$ e após algumas manipulações, chegamos a seguinte equação:

$$f|\chi_j\rangle = \sum_{k=1}^N \varepsilon_{jk}|\chi_k\rangle, \quad (2.14)$$

sendo que f é chamado de operador de Fock e será definido mais adiante. A expressão acima é uma equação de autovalores, porém ela não está na forma usual. Para deixar a expressão acima na forma usual (forma canônica), é preciso “rodar” os spin-orbitais através de uma transformação unitária U ($U^\dagger = U^{-1}$):

$$\chi'_j = \sum_k \chi_k U_{kj}. \quad (2.15)$$

Pela transformação unitária para os spins-orbitais (equação 2.15), a função de onda passa a ser escrita como:

$$|\Phi'_0\rangle = \det(U)|\Phi_0\rangle = e^{(i\theta)}|\Phi_0\rangle, \quad (2.16)$$

onde o determinante “transformado” $|\Phi'_0\rangle$ é escrito em termos do determinante original

¹Sujeito à restrição de que os orbitais de spin permaneçam ortonormais:

$$\int d\mathbf{x}_1 \chi_j^*(1) \chi_k(1) = [j|k] = \delta_{jk}.$$

$|\Phi_0\rangle$ multiplicado por um fator de fase. Como os observáveis de interesse dependem apenas de $|\Phi_0|^2$, a função de onda original em termos dos spin-orbitais $\{\chi_j\}$ e a função de onda transformada em termos de spin-orbitais $\{\chi'_j\}$ são idênticas. Se U é uma matriz real, o fator de fase é ± 1 . O operador de Fock f é invariante para uma transformação unitária arbitrária dos orbitais de spin, ou seja $f'(1) = f(1)$. Então, agora temos um sistema de N equações íntegro-diferenciais acopladas não lineares chamadas de equações de Hartree-Fock em sua forma canônica, escrita para o i -ésimo elétron que ocupa o spin-orbital j , que são escritas como:

$$f(i)\chi_j(i) = \varepsilon_j\chi_j(i) \quad (j = 1, \dots, N), \quad (2.17)$$

sendo que ε_j é o autovalor referente ao orbital χ_j , e $f(i)$ é chamado de operador de Fock escrito como:

$$f(i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i). \quad (2.18)$$

O primeiro e o segundo termos da equação (2.18) são referentes a contribuição de energia cinética do elétron e da interação do elétron com os núcleos, e v^{HF} é chamado de potencial de Hartree-Fock, o qual depende dos spin-orbitais. O potencial de HF é o termo que acopla as equações e é escrito em função das integrais das autofunções. Essas equações são denominadas de equações íntegro-diferenciais acopladas, pois são equações diferenciais com integrais, em que o operador de Fock depende de suas autofunções.

Podemos reescrever a equação (2.17) para sistemas de camada fechada, isto é, onde cada orbital ocupado possui dois elétrons com spins opostos (orbitais moleculares duplamente ocupados resultando em um estado global de spin singleto), sendo então possível somar as equações de Hartree-Fock sobre todos os spins, resultando em um conjunto de $N/2$ equações para os orbitais espaciais ψ_j :

$$f(\mathbf{r}_i)\psi_j(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_j\psi_j(\mathbf{r}_i), \quad (j = 1, \dots, N/2) \quad (2.19)$$

em que o operador de Fock $f(\mathbf{r}_i)$ é escrito como:

$$f(\mathbf{r}_i) = -\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(\mathbf{r}_i), \quad (2.20)$$

e, como comentado anteriormente, v^{HF} é o potencial de HF, que agora passa a ser escrito como:

$$v^{HF}(\mathbf{r}_i) = \sum_{a=1}^{N/2} [2J_a(\mathbf{r}_i) - K_a(\mathbf{r}_i)], \quad (2.21)$$

que corresponde ao potencial efetivo sentido pelo i -ésimo elétron devido a todos os outros elétrons, J_a é o operador de Coulomb e K_a é o operador de troca, e são escritos respectivamente como:

$$J_a(\mathbf{r}_i)\psi_b(\mathbf{r}_i) = \left[\int d\mathbf{r}_j \psi_a^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_a(\mathbf{r}_j) \right] \psi_b(\mathbf{r}_i), \quad (2.22)$$

e

$$K_a(\mathbf{r}_i)\psi_b(\mathbf{r}_i) = \left[\int d\mathbf{r}_j \psi_a^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_b(\mathbf{r}_j) \right] \psi_a(\mathbf{r}_i), \quad (2.23)$$

sendo que o operador de Coulomb é local e o operador de troca representa uma troca envolvendo o elétron i e o elétron j nos orbitais espaciais à direita do termo r^{-1} , como podemos ver nas equações (2.22) e (2.145) [23]. Substituindo a equação (2.21) em (2.20), o operador de Fock passa ser escrito como:

$$f(\mathbf{r}_i) = \left[-\frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] + \sum_{a=1}^N [2J_a(\mathbf{r}_i) - K_a(\mathbf{r}_i)]. \quad (2.24)$$

Podemos resolver o problema (equação 2.19), escrevendo os orbitais espaciais como uma combinação linear de orbitais atômicos, ou seja, cada orbital espacial $\psi_i(\mathbf{r})$ é expandido em um conjunto de funções de base $\{\phi_\mu(\mathbf{r})\}$ chamadas de orbitais atômicos. Com a introdução de um conjunto de funções de base, as equações integro-diferenciais podem ser transformadas em um conjunto de equações algébricas [24]. Esses orbitais espaciais

são escritos da seguinte forma:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^k C_{\mu i} \phi_{\mu}, \quad (2.25)$$

onde $C_{\mu i}$ são os coeficientes de expansão que representam a contribuição de cada um dos k orbitais atômicos para cada orbital espacial. Esse conjunto de funções de base não necessariamente precisa ser ortonormal, então podemos escrever uma integral de Sobreposição que é dada por:

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \phi_{\nu}(\mathbf{r}_1). \quad (2.26)$$

Estas equações algébricas são conhecidas como equações de Hartree-Fock-Roothaan, e são escritas como:

$$\sum_{\nu=1}^k F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu=1}^k S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad (i = 1, \dots, k) \quad (2.27)$$

onde C é a matriz dos coeficientes da expansão que descrevem o orbital espacial ψ_i , ε_i é a energia associada ao orbital i e F é a matriz de Fock. A solução das equações de Hartree-Fock-Roothaan é obtida de forma iterativa e será discutida adiante. Por agora, vamos escrever o operador de Fock com dois termos:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + G_{\mu\nu}, \quad (2.28)$$

onde temos que $G_{\mu\nu}$ é o termo que considera as interações entre dois elétrons (Coulomb e troca), e $H_{\mu\nu}^{core}$ é o termos que considera as interações de um elétron (energia cinética e interação elétron-núcleo) que é escrito como:

$$H_{\mu\nu}^{core} = T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nucl}, \quad (2.29)$$

e as expressões correspondentes para os termos de energia cinética $T_{\mu\nu}$ e energia potencial

nuclear $V_{\mu\nu}^{nucl}$ são dados, respectivamente, por:

$$T_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 \right] \phi_\nu(\mathbf{r}_1), \quad (2.30)$$

e

$$V_{\mu\nu}^{nucl} = \int d\mathbf{r}_1 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \left[\sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_A} \right] \phi_\nu(\mathbf{r}_1). \quad (2.31)$$

O termo que corresponde às interações de dois elétrons (na equação (2.28)) pode ser escrito como:

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda=1}^k \sum_{\sigma=1}^k P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\sigma\lambda) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\sigma\nu) \right], \quad (2.32)$$

onde $P_{\lambda\sigma}$ é a matriz densidade de carga, dada por:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{a=1}^{\frac{N}{2}} C_{\lambda a} C_{\sigma a}^*, \quad (2.33)$$

e o termo $(\mu\nu|\sigma\lambda)$ são as integrais elétron-elétron, escritas como:

$$(\mu\nu|\sigma\lambda) = \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_\lambda^*(\mathbf{r}_2) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2). \quad (2.34)$$

Com essas definições, podemos resolver o conjunto de equações Hartree-Fock-Roothaan da seguinte maneira:

- Inicialmente define-se o sistema (número de elétrons, coordenadas e cargas dos núcleos atômicos) e o conjunto de funções de base ϕ_μ (equação 2.25) as quais podem ser escritas como funções gaussianas-cartesianas. A combinação linear de um número suficiente de gaussianas é uma boa aproximação para descrever os orbitais espaciais, além disso o produto de funções gaussianas também é uma gaussiana, logo podemos calcular de forma analítica as integrais associadas aos operadores de uma partícula, Coulomb e troca, como discutido em [56, 57]. Essas funções gaussianas assumem a

seguinte forma:

$$\lambda_{lmn}^{(\alpha)} = N_{lmn}(x - x_0)^l(y - y_0)^m(z - z_0)^n e^{-\alpha|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0|^2}, \quad (2.35)$$

onde \mathbf{r} é a posição espacial, $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ é a posição onde a função está centrada, N é um fator de normalização, $\{l, m, n\}$ são os expoentes da parte cartesiana e α é o expoente da parte gaussiana. O tipo da função que será usada nos cálculos, é determinada pela soma $l + m + n$, como podemos ver na tabela 2.1:

Tabela 2.1: Tipo da função cartesiana

Tipo de função	$l + m + n$
s	0
p	1
d	2
f	3

- Uma matriz de coeficientes $C_{\mu i}$ é gerada; a partir dos coeficientes a matriz de Fock é construída $F_{\mu\nu}$, e o problema de autovalor é resolvido, obtendo-se os autovalores ε_i e determinando-se assim um novo conjunto de coeficientes $C'_{\mu i}$;
- Com esses novos coeficientes $C'_{\mu i}$, recalculam-se a matriz de Fock $F'_{\mu\nu}$, os autovalores ε'_i e um novo conjunto de coeficientes $C''_{\mu i}$;

O processo acima se repete até que seja obtida uma autoconsistência entre o valor de entrada e o valor de saída, empregando-se um critério de convergência, por exemplo, o de energia total do sistema. E então obtem-se a matriz dos coeficientes e os autovalores, sendo que estes determinam a forma e a energia dos orbitais moleculares [23]. Com o resultado final (processo convergido), pode-se calcular por exemplo a energia do estado fundamental. Para tal, vamos partir da equação de energia total, que é o valor esperado

$E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle$, onde E_0 é dado por:

$$E_0 = 2 \sum_j^{N/2} h_{jj} + \sum_j^{N/2} \sum_k^{N/2} 2J_{jk} - K_{jk}. \quad (2.36)$$

Pela definição do operador de Fock mostrada no início dessa seção, nós podemos escrever:

$$\varepsilon_j = f_{jj} = h_{jj} + \sum_k^{N/2} 2J_{jk} - K_{jk}, \quad (2.37)$$

que é uma equação para a energia dos orbitais. Substituindo a equação (2.37) na equação (2.36), nós obtemos uma nova expressão para E_0 escrita como em termos dos ε_j , dada por:

$$E_0 = \sum_j^{N/2} (h_{jj} + \varepsilon_j). \quad (2.38)$$

Se substituirmos a expansão dada pela equação (2.25) na equação acima, obtemos uma fórmula para a energia do estado fundamental. Sendo assim, a energia total fica:

$$E_{total} = E_0 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.39)$$

aqui E_0 é a energia eletrônica, escrita como:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu}^{core} + F_{\mu\nu}). \quad (2.40)$$

2.2 O problema de espalhamento

A colisão se dá por um feixe de partículas direcionado contra um alvo. Essas partículas são espalhadas e informações sobre a colisão coletadas por um detector posto em uma região suficientemente afastada do alvo, o qual contabiliza os elétrons espalhados por ângulo sólido $d\Omega$. Essencialmente o feixe de partículas é colimado e monoenergético, ou seja, o feixe possui uma largura pequena em torno de uma energia bem definida. Quando o feixe incide em um gás, as moléculas do gás atuam como centros espalhadores, as chamadas moléculas alvo. Essas moléculas estão a grandes distâncias umas das outras

quando comparadas com o comprimento de onda de de Broglie do elétron, logo podemos ignorar os efeitos de interferência entre as ondas espalhadas por elas. Esse gás também precisa ser de baixa densidade para que seja possível desprezar os efeitos de espalhamento múltiplo, ou seja, cada partícula do gás age como um centro espalhador independente sendo então possível considerar apenas o caso de espalhamento de uma partícula incidente por uma molécula alvo. O processo de colisão de uma partícula por uma molécula é ilustrado na figura 2.1.

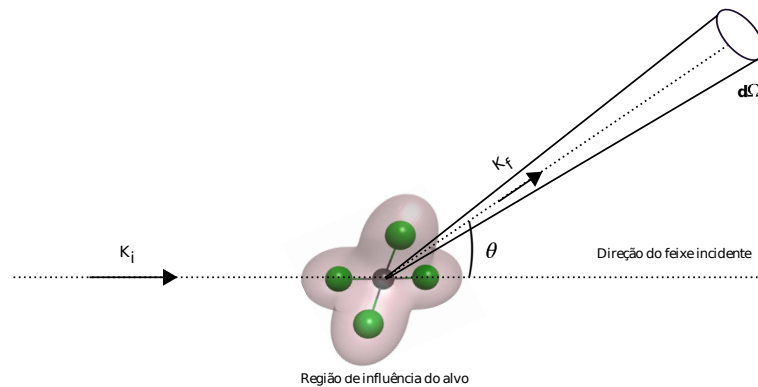


Figura 2.1: Representação do processo de espalhamento de um elétron por uma molécula. O elétron incide com momento inicial \mathbf{k}_i e é espalhado com momento final \mathbf{k}_f . O detector é colocado fora do alcance do potencial da molécula coletando informações sobre o espalhamento dentro de um ângulo sólido.

O estado final do processo descrito acima pode ser do tipo espalhamento elástico ou espalhamento inelástico, sendo que cada uma dessas possibilidades é denominada canal. O espalhamento é dito elástico quando a partícula espalhada e o alvo permanecem com suas energias inalteradas. Já no processo inelástico o elétron na colisão transfere para a molécula parte de sua energia, podendo levar a molécula a um estado excitado ou ainda uma dissociação. Nesse trabalho, iremos apresentar os resultados dos cálculos de espalhamento elástico de elétrons por moléculas, tendo assim interesse apenas em um canal.

2.3 Princípio Variacional de Schwinger

No problema de espalhamento por um potencial, a Equação de Schrödinger independente do tempo na base de coordenadas $|\mathbf{r}\rangle$ é escrita na forma:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V(\mathbf{r}) \right] \Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}(\mathbf{r}) = E \Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}(\mathbf{r}), \quad (2.41)$$

onde $\Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}$ é a função de onda de espalhamento, E é a energia total da colisão² e V é o potencial espalhador. Assumindo que o potencial $V(\mathbf{r})$ deve tender a zero mais rapidamente que r^{-1} quando $r \rightarrow \infty$, a função de onda de espalhamento deve então satisfazer a condição assintótica [22] escrita como:

$$\langle \mathbf{r} | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle = \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(\mathbf{r}) \xrightarrow{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \left[e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} + f_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i} \frac{e^{ikr}}{r} \right], \quad (2.43)$$

onde temos uma onda plana, que é a solução da função de onda incidente livre da interação com o alvo, somada com uma onda esférica saindo do alvo e modulada por $f_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i}$ que é a amplitude de espalhamento.

Utilizando a notação de Dirac, a equação (2.41) é escrita como³:

$$H |\Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}\rangle = E |\Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}\rangle, \quad (2.44)$$

que é a equação não-homogênea do problema. A equação homogênea para o autovalor de energia E é escrita na forma:

$$H_0 |S_{\mathbf{k}_{i,f}}\rangle = E |S_{\mathbf{k}_{i,f}}\rangle, \quad (2.45)$$

²Durante a colisão, a energia total deve se conservar. Então, os estados finais possíveis são aqueles que satisfazem a conservação de energia:

$$E = E_i + \frac{k_i^2}{2} = E_f + \frac{k_f^2}{2}, \quad (2.42)$$

onde k é o módulo do momento linear da partícula, E_i e E_f são as energias inicial e final respectivamente, da molécula alvo.

³Note, que aqui empregamos a relação $H = H_0 + V(\mathbf{r})$.

onde $|S_{\mathbf{k}_{i,f}}\rangle$ é uma onda plana e na representação de coordenadas, é dada por:

$$\langle \mathbf{r} | S_{\mathbf{k}_{i,f}} \rangle = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} e^{i\mathbf{k}_{i,f} \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.46)$$

A solução geral da equação (2.44) fica:

$$|\Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle = |S_{\mathbf{k}_{i,f}}\rangle + G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle, \quad (2.47)$$

que é chamada de equação de Lippmann-Schwinger [58] e esta equação substitui a equação de Schrödinger. Sendo que $|\Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle$ é a solução do problema com interação e $G_0^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ é a função de Green da partícula livre, que agora carrega a condição assintótica. A função de Green é dada por:

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{(E - H_0 \pm i\epsilon)}. \quad (2.48)$$

Os sinais positivo e negativo correspondem as condições de contorno, as quais possuem duas soluções matemáticas possíveis, porém apenas a solução que corresponde ao sinal (+) tem significado físico (representado na figura 2.1), o qual corresponde a uma onda plana somada com uma onda esférica divergente. Nesse caso uma partícula incide com momento \mathbf{k}_i e sai da região do alvo com momento \mathbf{k}_f .

Projetando a equação de Lippmann-Schwinger na base de coordenadas $|\mathbf{r}\rangle$ obtemos:

$$\langle \mathbf{r} | \Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle = \langle \mathbf{r} | S_{\mathbf{k}_{i,f}} \rangle + \langle \mathbf{r} | G_0^{(\pm)} V | \Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle, \quad (2.49)$$

então, chegamos a:

$$\langle \mathbf{r} | \Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle = \langle \mathbf{r} | S_{\mathbf{k}_{i,f}} \rangle + \int d\mathbf{r}' \langle \mathbf{r} | G_0^{(\pm)} | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | V | \Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle, \quad (2.50)$$

Aqui usamos a relação de completeza:

$$1 = \int d^3r' |\mathbf{r}'\rangle \langle \mathbf{r}'|. \quad (2.51)$$

O operador de Green da partícula livre é escrito como:

$$G_0^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \mathbf{r} | \left[\frac{1}{(E - H_0 \pm i\epsilon)} \right] | \mathbf{r}' \rangle. \quad (2.52)$$

A equação homogênea na base de ondas planas é escrita como:

$$H_0 |\mathbf{k}\rangle = \frac{k^2}{2} |\mathbf{k}\rangle. \quad (2.53)$$

Introduzimos na função de Green (equação (2.52)) a relação de completeza da base de ondas planas, $1 = \int d\mathbf{k}' |\mathbf{k}'\rangle \langle \mathbf{k}'|$, de modo a obtermos a seguinte equação:

$$G_0^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \mathbf{r} | \left[\frac{1}{(E - H_0 \pm i\epsilon)} \right] \left\{ \int d\mathbf{k}' |\mathbf{k}'\rangle \langle \mathbf{k}'| \right\} | \mathbf{r}' \rangle. \quad (2.54)$$

A resolução da equação (2.54), pode ser feita utilizando-se a equação (2.46) e o autovalor de (2.53) (sendo $E = \frac{k^2}{2}$ a energia total da colisão)⁴. E então temos:

$$G_0^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int d\mathbf{k}' \frac{\langle \mathbf{r} | \mathbf{k}' \rangle \langle \mathbf{k}' | \mathbf{r}' \rangle}{\frac{k'^2}{2} - \frac{k^2}{2} \pm i\epsilon}. \quad (2.55)$$

Após algumas manipulações algébricas, chegamos à seguinte equação integral:

$$G_0^{(\pm)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{8\pi^3} \int d\mathbf{k}' \frac{e^{i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{(k'^2 - k^2 \mp i\epsilon)}, \quad (2.56)$$

que pode ser resolvida pelo teorema de resíduos [22]. O resultado é dado por:

$$G_0^{(\pm)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.57)$$

Substituindo a equação (2.57) na equação (2.50), a equação de Lippmann-Schwinger na base de coordenadas, passa a ser escrita como:

$$\langle \mathbf{r} | \Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle = \frac{e^{i\mathbf{k}_{i,f} \cdot \mathbf{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} - 2 \int d\mathbf{r}' \frac{1}{4\pi} \frac{e^{\pm ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \langle \mathbf{r}' | \Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle. \quad (2.58)$$

Uma interpretação para a equação acima é dada na ilustração 2.2⁵. Como

⁴Maiores detalhes da solução das equações (2.54) e (2.56), podem ser vistos no livro [22].

⁵Imagem retirada de [59].

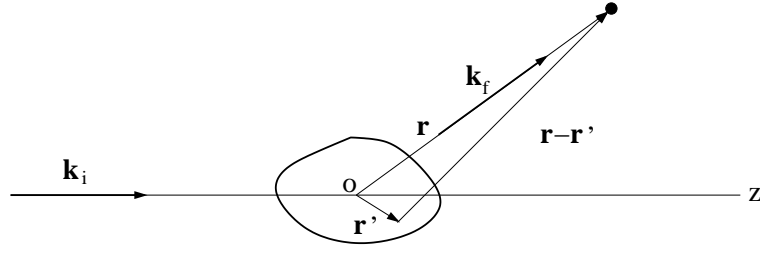


Figura 2.2: Esquema da representação da geometria do problema, sendo \mathbf{k}_i o vetor de onda incidente ao longo do eixo z , \mathbf{k}_f é o vetor de onda final, \mathbf{r} é o ponto onde se é feita a medida, \mathbf{r}' é um vetor dentro da região do potencial (onde é feita a integração), O é a origem do sistema.

comentado anteriormente, nosso problema consiste em uma onda plana incidente de vetor de onda \mathbf{k}_i e ondas esféricas saindo da região de alcance do alvo. O vetor \mathbf{r} está direcionado para o ponto onde será avaliada a função, isto é, onde está o detector e o potencial é de curto alcance. No espalhamento estamos interessados em estudar o efeito deste potencial de alcance finito em um raio fora do alcance do potencial, pois as observações sempre são feitas por um detector posto longe do centro espalhador. Então, estamos interessados no comportamento de $\langle \mathbf{r} | \Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}^{(\pm)} \rangle$, quando $|\mathbf{r}| \gg |\mathbf{r}'|$ (que é matematicamente equivalente a $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$). Com essa aproximação, podemos escrever o termo $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ da seguinte forma:

$$|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \underset{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty}{\cong} r - \hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}', \quad (2.59)$$

aplicando a relação (2.59) à função de Green, temos que:

$$\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \underset{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty}{\cong} \frac{e^{ikr} e^{-ik\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}'}}{r} \left(1 + \frac{\hat{\mathbf{r}} \cdot \mathbf{r}'}{r} + \dots \right). \quad (2.60)$$

Consideramos apenas o termo em primeira ordem na expansão da equação (2.60), pois, como está claro, os termos além dessa ordem são desprezíveis. Com isso $|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle$ é escrita da forma:

$$\langle \mathbf{r} | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle = \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}(\mathbf{r}) \underset{|\mathbf{r}| \rightarrow \infty}{=} \frac{e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} - \frac{1}{2\pi} \left(\frac{e^{ikr}}{r} \right) \int d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \langle \mathbf{r}' | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (2.61)$$

Comparando a equação (2.61) com (2.43) podemos encontrar uma expressão para

a amplitude de espalhamento, escrita como:

$$f_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i} = -(2\pi)^{1/2} \int d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}'} V(\mathbf{r}') \langle \mathbf{r}' | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (2.62)$$

e após algumas manipulações algébricas obtemos uma expressão para a amplitude de espalhamento em notação de *bra-ket*, escrita como:

$$f_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i} = -(2\pi)^2 \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (2.63)$$

Também é possível, partindo da equação $|\Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}\rangle$ e $|S_{\mathbf{k}_i}\rangle$, obter uma segunda expressão para a amplitude de espalhamento:

$$f_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i} = -(2\pi)^2 \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle. \quad (2.64)$$

A equação (2.63) relaciona uma onda plana incidente mais uma onda esférica divergindo, e a equação (2.64) relaciona uma onda esférica convergindo mais uma onda plana espalhada. Multiplicando a equação de Lippmann-Schwinger (equação 2.47) pelo potencial obtemos:

$$V |\Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle = V |S_{\mathbf{k}_{i,f}}\rangle + V G_0^{(\pm)} V |\Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle, \quad (2.65)$$

isolando o termo $V |S_{\mathbf{k}_{i,f}}\rangle$ na equação acima, chegamos a relação:

$$V |S_{\mathbf{k}_{i,f}}\rangle = (V - V G_0^{(\pm)} V) |\Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle, \quad (2.66)$$

então, se substituirmos a equação (2.66) na equação (2.64), obtemos uma terceira expressão para a amplitude de espalhamento, escrita como:

$$f_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i} = -(2\pi)^2 \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | (V - V G_0^{(+)} V) | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle. \quad (2.67)$$

Assim, temos três expressões para a amplitude de espalhamento. Se somarmos as equações (2.63) e (2.64) e subtrairmos a equação (2.67), obtemos um funcional para a

amplitude de espalhamento. Esse funcional tem a forma:

$$[f] = -(2\pi)^2 \left[\langle S_{\mathbf{k}_i} | V | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle + \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle - \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle \right], \quad (2.68)$$

que é a chamada forma bilinear do princípio variacional de Schwinger, onde o operador $A^{(+)}$ é escrito como $A^{(+)} = V - V G_0^{(+)} V$. Se as funções usadas $|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}|$ forem exatas, $[f]$ representa a amplitude de espalhamento exata [22]. Fazendo pequenas variações sobre o *ket* e o *bra* obtemos funções tentativas, escritas como:

$$|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = |\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle + |\delta\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.69)$$

e

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}| = \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}| + \langle \delta\Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}|. \quad (2.70)$$

Substituindo essas variações na equação (2.68) temos para o *ket*:

$$\delta[f] = -(2\pi)^2 \{ \langle S_{\mathbf{k}_f} | V + \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} \} | \delta\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle, \quad (2.71)$$

e para o *bra*:

$$\delta[f] = -(2\pi)^2 \langle \delta\Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | \{ V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle - A^{(+)} | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle \}. \quad (2.72)$$

Quando $|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle$ ($\langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}|$) for solução da equação de Lippmann-Schwinger e $A^{(+)\dagger} = A^{(-)}$ temos que $\delta[f] = 0$ para quaisquer $|\delta\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle$ ($\langle \delta\Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}|$). Consideramos agora *kets* e *bras* na forma:

$$|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle \rightarrow A |\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle \quad (2.73)$$

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}| \rightarrow \tilde{B}^* \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}| \quad (2.74)$$

onde A e B são parâmetros variacionais. Inserindo essas expressões no princípio variacional (equação (2.68)) e variando com respeito a A e \tilde{B} , obtemos a expressão resultante

do método variacional, sendo escrita como:

$$[f_{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i}] = -(2\pi)^2 \frac{\langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle}{\langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | A^{(+)} | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle}, \quad (2.75)$$

essa é a forma fracionária da amplitude de espalhamento. Notemos que as funções de espalhamento sempre aparecem multiplicadas pelo potencial de interação V , e como consequência precisamos apenas descrever essas funções onde V é relevante. Além disso, a função de Green G_0 nos dá a condição assintótica.

Podemos expandir as funções de onda de espalhamento ($|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $|\Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}\rangle$) em funções de base $\{|\chi_m\rangle\}$ conhecidas:

$$|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m^{(+)}(\mathbf{k}_i) |\chi_m\rangle, \quad (2.76)$$

e

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | = \sum_n a_n^{(-)*}(\mathbf{k}_f) \langle \chi_n |, \quad (2.77)$$

onde $a_m^{(+)}(\mathbf{k}_i)$ e $a_n^{(-)}(\mathbf{k}_f)$ são os parâmetros variacionais. Substituindo (2.76) e (2.77) em (2.68) obtemos:

$$\begin{aligned} [f] = -(2\pi)^2 & \left[\sum_m \langle S_{\mathbf{k}_f} | V a_m^{(+)}(\mathbf{k}_i) |\chi_m\rangle + \sum_n \langle \chi_n | a_n^{(-)}(\mathbf{k}_f)^* V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle - \right. \\ & \left. + \sum_{m,n} \langle \chi_n | a_n^{(-)}(\mathbf{k}_f)^* (V - V G_0^{(+)} V) a_m^{(+)}(\mathbf{k}_i) |\chi_m\rangle \right]. \end{aligned} \quad (2.78)$$

Aplicando a condição que a amplitude de espalhamento seja estacionária, derivando com respeito aos parâmetros variacionais e igualando a zero, obtemos que:

$$\frac{\partial [f]}{\partial a_m^{(+)}(\mathbf{k}_i)} = -(2\pi)^2 \left[\langle S_{\mathbf{k}_f} | V |\chi_m\rangle - \sum_n \langle \chi_n | a_n^{(-)}(\mathbf{k}_f)^* (V - V G_0^{(+)} V) |\chi_m\rangle \right] = 0 \quad (2.79)$$

e

$$\frac{\partial [f]}{\partial a_n^{(-)}(\mathbf{k}_f^*)} = -(2\pi)^2 \left[\langle \chi_n | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle - \sum_m \langle \chi_n | a_m^{(+)}(\mathbf{k}_i) (V - V G_0^{(+)} V) |\chi_m\rangle \right] = 0. \quad (2.80)$$

Então, de acordo com [21], os coeficientes $a_m^{(+)}$ e $a_n^{(-)*}$ são respectivamente escritos como:

$$a_m^{(+)}(\mathbf{k}_i) = \sum_n \langle \chi_n | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle (d^{-1})_{mn}, \quad (2.81)$$

e

$$a_n^{(-)*}(\mathbf{k}_f) = \sum_m \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn}. \quad (2.82)$$

Os elemento da matriz d_{mn} são escritos da forma:

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle \quad (2.83)$$

e o operador $A^{(+)}$ são escrito como:

$$A^{(+)} = V - V G_0^{(+)} V. \quad (2.84)$$

Então, a amplitude de espalhamento é dada por:

$$f = -(2\pi)^2 \sum_{m,n} \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle, \quad (2.85)$$

que é a expressão obtida através do princípio variacional de Schwinger (PVS) [60]. Dentre as vantagens do PVS, está o fato de que as condições de contorno do problema já estão inclusas na função de Green. Como consequência, os $|\chi_m\rangle$ não precisam obedecer a nenhuma condição de contorno. Além disso, como comentado anteriormente, a função de onda de espalhamento sempre aparece multiplicada pelo potencial V , e como V é de curto alcance, os χ_m podem ser representados por funções de quadrado integrável (L^2), ou seja, funções que descrevem o problema de espalhamento apenas na região de influência do alvo.

2.4 O Método Multicanal de Schwinger

O método multicanal de Schwinger (SMC) é uma extensão do princípio variacional de Schwinger [60] no estudo de espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas de geometria arbitrária. Esse método permite a inclusão de efeitos de troca, correlação, polarização, entre outros, de maneira *ab-initio*. O Hamiltoniano de colisão de um elétron por uma molécula é escrito como:

$$H_{N+1} = (H_N + T_{N+1}) + V = H_0 + V, \quad (2.86)$$

onde H_N é o Hamiltoniano eletrônico da molécula na aproximação de Born-Oppenheimer, T_{N+1} é o operador de energia cinética do elétron incidente e V é o potencial de interação elétron incidente - molécula alvo. O Hamiltoniano eletrônico, o operador energia cinética e o potencial são definidos por:

$$H_N = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_A|} \right] + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.87)$$

$$T_{N+1} = -\frac{\nabla_{N+1}^2}{2}, \quad (2.88)$$

e

$$V = \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{r}_i|} + \sum_{A=1}^M -\frac{Z_A}{|\mathbf{r}_{N+1} - \mathbf{r}_A|}, \quad (2.89)$$

onde \mathbf{r}_{N+1} é o vetor posição do elétron do contínuo, \mathbf{r}_i e \mathbf{r}_A são as coordenadas dos elétrons e dos núcleos da molécula.

A função de onda de espalhamento deve satisfazer a Equação de Schrödinger

$$\hat{H}|\Psi\rangle = (E - H_{N+1})|\Psi\rangle \quad (2.90)$$

onde E é denominada a energia total da colisão.⁶

Lembrando que a equação de Lippmann-Schwinger é escrita como:

$$|\Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle = |S_{\mathbf{k}_{i,f}}\rangle + G_0^{(\pm)}V|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(\pm)}\rangle \quad (2.91)$$

onde $|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(\pm)}\rangle$ representa a função de onda de espalhamento do sistema de $(N+1)$ elétrons, $G_0^{(\pm)}$ é a função de Green da partícula livre e $|S_{\mathbf{k}_{i,f}}\rangle$ é um autoestado do hamiltoniano H_0 sendo o produto do estado inicial (final) do alvo ($\Phi_{i,f}$) e uma onda plana. $G_0^{(\pm)}$ e $|S_{\mathbf{k}_{i,f}}\rangle$ são respectivamente escritos como:

$$G_0^{(\pm)} = \frac{1}{E - H_0 \pm i\varepsilon}, \quad (2.92)$$

e

$$|S_{\mathbf{k}_{i,f}}\rangle = |\Phi_{i,f}\rangle \otimes |e^{i\mathbf{k}_{i,f} \cdot \mathbf{r}_{N+1}}\rangle, \quad (2.93)$$

onde \mathbf{r}_{N+1} é a coordenada do elétron do contínuo.

Se multiplicarmos a equação (2.91) pelo potencial V e rearranjando os termos, obtemos:

$$A^{(\pm)}|\Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}^{(\pm)}\rangle = V|S_{\mathbf{k}_{i,f}}\rangle. \quad (2.94)$$

onde o operador $A^{(\pm)}$ tem a forma:

$$A^{(\pm)} = V - VG_0^{(\pm)}V. \quad (2.95)$$

⁶Lembrando que durante a colisão, a energia total deve se conservar:

$$E = E_i + \frac{k_i^2}{2} = E_f + \frac{k_f^2}{2}.$$

Assim, a amplitude de espalhamento dada em (2.78) é agora escrita como:⁷

$$f = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle . \quad (2.96)$$

Agora, para que as equações:

$$V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle = A^{(+)} | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)} \rangle \quad (2.97)$$

e

$$V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle = A^{(+)\dagger} | \Psi_{\mathbf{k}_i}^{(-)} \rangle \quad (2.98)$$

sejam equivalentes⁸ a equação (2.94), deve-se satisfazer a:

$$A^{(-)\dagger} = A^{(+)}, \quad (2.100)$$

que é a condição de estabilidade variacional. Esta condição precisa ser satisfeita para poder aplicar o princípio variacional no cálculo da amplitude de espalhamento. A condição será satisfeita quando o lado direito da equação (2.91) for antissimétrico, pois a função de onda $\Psi_{\mathbf{k}_{i,f}}$ é antissimétrica. Porém, como discutido em [61], é preciso incluir os autoestados do contínuo do alvo na função de Green (da equação (2.91)), assim teremos os lados direito e esquerdo da equação (2.91) antissimétricos. Para tal, vamos expandir a

⁷Temos agora o fator multiplicativo sendo $-\frac{1}{2\pi}$, pois consideramos as constantes de normalização $\left(\frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}}\right)$ de duas ondas planas ($S_{\mathbf{k}_i}$ e $S_{\mathbf{k}_f}$) explicitamente.

⁸Onde a equação (2.98) é o conjugado hermitiano de:

$$\langle S_{\mathbf{k}_f} | V = \langle \Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)} | A^{(+)}. \quad (2.99)$$

função de Green na base de autoestados de H_0 ⁹:

$$G_0^{(\pm)} = \sum_N^f \int d^3k \frac{|\Phi_N \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_N \mathbf{k}|}{E - E_N - \frac{k^2}{2} \pm i\varepsilon}, \quad (2.101)$$

a integral em \mathbf{k} é realizada sobre o momento da partícula livre. Podemos ainda usar $E = E_N + \frac{k_N^2}{2}$, e reescrever a equação (2.101) como:

$$G_0^{(\pm)} = \sum_N^f \int d^3k \frac{|\Phi_N \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_N \mathbf{k}|}{\frac{k_N^2 - k^2}{2} \pm i\varepsilon}. \quad (2.102)$$

A fim de contornar a dificuldade advinda da função de Green¹⁰, introduzimos um operador de projeção P , o qual projeta sobre todos os canais abertos do alvo, que pode ser escrito como na equação (2.103):

$$P = \sum_l^{abertos} |\Phi_l(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\rangle \langle \Phi_l(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|, \quad (2.103)$$

e de acordo com o problema a ser estudado estes canais são escolhidos. Nessa dissertação trataremos apenas do espalhamento elástico, então o único estado final possível para o alvo é o estado fundamental, de maneira que a equação (2.103) é escrita na seguinte forma:

$$P = |\Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\rangle \langle \Phi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|. \quad (2.104)$$

A fim de remover a componente do contínuo da função de Green, aplicamos o operador de projeção P na equação de Lippman-Schwinger, de forma a obter:

$$P|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = |S_{\mathbf{k}_i}\rangle + G_P^{(+)}V|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.105)$$

⁹O símbolo

$$\sum_N^f$$

indica uma soma sobre os estados discretos da molécula e uma integral sobre os estados do contínuo da molécula.

¹⁰A dificuldade mencionada está se referindo ao fato de que para garantir a antissimetrização a função de Green deve incluir os estados do contínuo, como já comentado.

sendo ainda, a função de Green projetada no espaço definido por P :

$$PG_0^{(\pm)} = G_P^{(\pm)} = \sum_l^{\text{abertos}} \int d^3k \frac{|\Phi_l \mathbf{k}\rangle \langle \Phi_l \mathbf{k}|}{\frac{(k_l^2 - k^2)}{2} \pm i\varepsilon}. \quad (2.106)$$

Multiplicando a equação (2.105) por V e fazendo algumas manipulações, chegamos a seguinte equação:

$$A^{(+)}|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = V|S_{\mathbf{k}_i}\rangle, \quad (2.107)$$

onde definimos $A^{(+)} = VP - VG_P^{(+)}V$. É importante notar que, na forma como o operador $A^{(+)}$ está escrito, perdemos a garantia de estabilidade variacional para a amplitude de espalhamento, pois em geral o operador VP não é mais hermitiano e, como consequência, $A^{(-)\dagger} \neq A^{(+)}$. Para resolver o problema descrito anteriormente, vamos construir uma nova expressão para o operador $A^{(+)}$ e, para isso, é preciso que recuperemos a informação contida no espaço complementar do operador P . Sendo assim, define-se um espaço complementar a P , dado pelo projetor $(1 - aP)$, onde a é um parâmetro que será definido mais tarde. Vamos inicialmente separar a função de onda em duas componentes, uma projetada nos canais abertos e outra recuperando os canais fechados, tendo a forma:

$$|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = aP|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle + (1 - aP)|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.108)$$

e exigir que $|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle$ satisfaça a equação de Schrödinger:

$$\hat{H}|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = \hat{H} \left[aP|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle + (1 - aP)|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle \right] = 0 \quad (2.109)$$

Utilizando a equação (2.105) na equação (2.109), temos:

$$\hat{H} \left[a(|S_{\mathbf{k}_i}\rangle + G_P^{(+)}V|\Psi_{\mathbf{k}_i}\rangle^{(+)}) + (1 - aP)|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle \right] = 0. \quad (2.110)$$

Manipulando algebricamente a equação (2.110) e utilizando as relações abaixo [62]:

$$[H_0, P] = 0, \quad (2.111)$$

e

$$\hat{H}P|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = \frac{1}{2}[\hat{H}_0P + P\hat{H}_0]|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle - VP|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle, \quad (2.112)$$

onde $\hat{H}_0 = E - H_0$, chegamos a seguinte equação:

$$A^{(+)}|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = V|S_{\mathbf{k}_i}\rangle, \quad (2.113)$$

sendo que agora:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2}(PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{a}\left[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})\right]. \quad (2.114)$$

Das equações (2.114) e (2.113) vemos agora, que a forma do operador $A^{(+)}$ satisfaz a condição de estabilidade variacional $A^{(-)\dagger} = A^{(+)}$ para todos os elementos de matriz envolvendo funções do espaço L^2 e para qualquer valor de a . Porém, ao utilizarmos funções que não são da forma L^2 a condição de estabilidade já não é mais satisfeita. O problema está contido no termo:

$$\frac{1}{a}\left[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})\right]. \quad (2.115)$$

Nesse termo temos o operador de energia cinética T_{N+1} , o qual envolve dois orbitais de espalhamento (funções do contínuo) e com isso o operador \hat{H} deixa de ser hermitiano. Dessa forma o parâmetro a é determinado da condição de que o operador descrito na equação (2.115) continue sendo hermitiano. Então, devemos impor que os elementos de matriz (apenas os termos que possuem \hat{H} estão sendo utilizados, pelo motivo descrito anteriormente) escritos da forma:

$$\langle\Psi_n^{(-)}|\frac{1}{a}\left[\hat{H} - \frac{a}{2}(\hat{H}P + P\hat{H})\right]|\Psi_m^{(+)}\rangle, \quad (2.116)$$

sejam nulos para funções que não forem de quadrado integrável (L^2). Isso acontecerá (ver referências [19, 30] para maiores detalhes), quando o parâmetro a assumir o valor $a = N + 1$, e assim, a condição de estabilidade variacional é respeitada para todos os

elementos de matriz.

Precisamos agora obter uma nova expressão para a amplitude de espalhamento. Para tal, vamos partir da equação (2.68) e expandir a função de onda ($|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle$ e $\langle\Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}|$) em um conjunto conhecido de funções de base¹¹ $\{|\chi_m\rangle\}$:

$$|\Psi_{\mathbf{k}_i}^{(+)}\rangle = \sum_m a_m(\mathbf{k}_i)|\chi_m\rangle, \quad (2.117)$$

e

$$\langle\Psi_{\mathbf{k}_f}^{(-)}| = \sum_n a_n^*(\mathbf{k}_f)\langle\chi_n|. \quad (2.118)$$

O processo a ser realizado para a obtenção da amplitude de espalhamento é bem semelhante ao descrito na seção 2.3, para o caso de espalhamento por um potencial. Então, substituindo a expansão em termos da base $|\chi_m\rangle$ na equação (2.68) e impondo a condição de que a amplitude de espalhamento é estacionária, obtemos a expressão para a amplitude de espalhamento que é escrita como:

$$f_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f} = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\mathbf{k}_f} | V | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | V | S_{\mathbf{k}_i} \rangle, \quad (2.119)$$

os elementos de matriz d_{mn} são escritos como:

$$d_{mn} = \langle \chi_m | A^{(+)} | \chi_n \rangle, \quad (2.120)$$

e o operador $A^{(+)}$ agora é escrito como:

$$A^{(+)} = \frac{1}{2} (PV + VP) - VG_P^{(+)}V + \frac{1}{N+1} \left[\hat{H} - \frac{N+1}{2} (\hat{H}P + P\hat{H}) \right]. \quad (2.121)$$

¹¹A base $\{|\chi_m\rangle\}$ é construída por um produto antissimetrizado de um estado do alvo e uma função que representa o elétron do contínuo. A forma dos $|\chi_m\rangle$ é mostrada na seção 2.6.

2.5 Mudança de Referencial

Até agora, a amplitude de espalhamento (equação (2.119)) foi descrita no referencial da molécula (f^b)¹², onde é possível explorar as simetrias do problema e o custo computacional é reduzido. No entanto, para que seja possível a comparação dos resultados calculados com os obtidos experimentalmente é necessário obter a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório (f^L)¹³, onde o eixo z encontra-se ao longo do eixo de incidência, dado por \mathbf{k}_i . Rotacionaremos o referencial da molécula (x, y, z) para o referencial do laboratório (x', y', z') , por meio de uma rotação de Euler. Para isso, vamos expandir a amplitude de espalhamento em harmônicos esféricos:

$$f^B(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l f_{lm}(\mathbf{k}_i, k_f) Y_l^m(\hat{k}_f), \quad (2.122)$$

onde, os coeficientes $f_{lm}(\mathbf{k}_i, k_f)$ são escritos como:

$$f_{lm}(\mathbf{k}_i, k_f) = \int d\hat{k}_f Y_l^{m*}(\hat{k}_f) f^b(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f). \quad (2.123)$$

Podemos ver agora, na equação (2.123), que a amplitude de espalhamento está escrita em termos dos harmônicos esféricos Y_l^m . Então, para obter a amplitude de espalhamento no referencial do laboratório é necessário efetuar uma rotação nos harmônicos esféricos, onde iremos usar as matrizes de rotação de Wigner [63] $D_{m',m}(\alpha, \beta, \gamma)$, como mostra a equação (2.124):

$$Y_l^{m'}(\hat{k}_f) = \sum_{m=-l}^l D_{m',m}(\phi_i, \theta_i, 0) Y_l^m(\hat{k}_f) \quad (2.124)$$

onde α, β, γ são os ângulos de Euler. Aqui usaremos $\alpha = \phi_i, \beta = \theta_i$ e $\gamma = 0$, como mostrado na figura 2.3.

¹²Usaremos b de (*body-frame*) para indicar o referencial da molécula.

¹³Usaremos L para representar o referencial do laboratório.

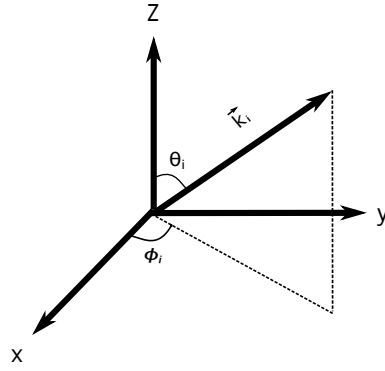


Figura 2.3: Ângulos de Euler utilizados na rotação do referencial da molécula (x, y, z) para o referencial do laboratório. O vetor \mathbf{k}_i mostra a incidência do elétron do contínuo.

Assim, a amplitude de espalhamento escrita no referencial do laboratório é:

$$f^L(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m'=-l}^l \sum_{m=-l}^l f_{lm}^B(\mathbf{k}'_f, \mathbf{k}_i) D_{mm'}(\phi_i, \theta_i, 0) Y_l^m(\hat{k}_f). \quad (2.125)$$

Tendo a amplitude de espalhamento f^L é possível calcular a seção de choque diferencial no referencial do laboratório:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \phi, k_f, k_i) = \frac{k_f}{4\pi k_i} \int d\hat{k}_i |f^L(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i)|^2, \quad (2.126)$$

onde fazemos uma média sobre todas as direções de incidência \hat{k}_i , que é equivalente a manter a molécula fixa e variar as direções de do feixe de elétrons. Essa média é feita para levar em conta o fato de que em um experimento de espalhamento as moléculas do gás estão orientadas de forma aleatória. A seção de choque será obtida integrando sobre o ângulo azimutal ϕ , fazemos também uma média sobre os spins do estado inicial e uma soma sobre os spins do estado final.

Integrando a equação (2.126) obtemos a seção de choque integral:

$$\sigma = \int_0^\pi d\theta_f \sin(\theta_f) \frac{d\sigma}{d\Omega}, \quad (2.127)$$

e podemos obter também a seção de choque de transferência de momento:

$$\sigma_{mt} = \int_0^\pi d\theta_f \sin(\theta_f) [1 - \cos(\theta_f)] \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (2.128)$$

Nesse trabalho, os cálculos realizados são para espalhamento elástico, em que $k_i = k_f$, isso remove a dependência em k_i e k_f da seção de choque diferencial (equação (2.126)).

2.6 Métodos de aproximação

Feita a descrição do método, precisamos discutir qual é a forma do conjunto de funções de base $|\chi_m\rangle$ usado nos cálculos de espalhamento. Esse conjunto de funções $\{|\chi_m\rangle\}$ é chamado de espaço de configurações de $(N+1)$ elétrons e cada função $|\chi_m\rangle$ é denominada configuração. O espaço de configurações define o nível de aproximação de um cálculo de espalhamento no método SMC. Geralmente, temos uma melhor descrição do espalhamento quando a função de onda tem grande flexibilidade, e essa flexibilidade é maior quanto maior for o espaço de configurações. Entretanto, quanto maior o espaço de configurações maior o custo computacional. Cada configuração é obtida como um produto antissimétrizado de um estado do alvo e de uma função representando o elétron incidente, essa denominada de orbital de espalhamento. A descrição de $|\chi_m\rangle$ é realizada em dois níveis de aproximação, a aproximação estático-troca (SE, do inglês *static-exchange*) e aproximação estático-troca mais polarização (SEP, do inglês *static-exchange plus polarization*). A seguir, elas serão discutidas.

2.6.1 Estático-troca

Os efeitos levados em conta na aproximação estático-troca são o efeito coulombiano que contribui com um potencial estático atrativo (entre o elétron incidente e os elétrons e núcleos da molécula) e o efeito de troca (entre o elétron incidente e um elétron da molécula, o qual advém da função de onda antissimétrica, a fim de respeitar o princípio da indistinguibilidade dos $N+1$ elétrons).

Nessa aproximação o espaço de configurações $|\chi_m\rangle$ é gerado da seguinte maneira:

$$|\chi_m\rangle = A_{N+1}|\Phi_0\rangle \otimes |\phi_m\rangle, \quad (2.129)$$

onde $|\Phi_0\rangle$ corresponde ao estado fundamental da molécula ($|\Phi_0\rangle$ é obtido via método de

Hartree-Fock), $|\phi_m\rangle$ é um orbital de espalhamento e A_{N+1} é o antissimetrizador de $N + 1$ partículas, que é escrito como:

$$A_{N+1} = \frac{1}{\sqrt{(N+1)!}} \sum_{q=1}^{(N+1)} \epsilon_q Q, \quad (2.130)$$

aqui ϵ_q é o sinal de permutação e Q é o operador de permutação. O spin total das configurações fica sendo $\pm 1/2$ (duplete), uma vez que acoplamos o spin da molécula de camada fechada ($s = 0$, singleto) com o spin do elétron do contínuo ($s = \pm 1/2$). Nesta aproximação, é considerado apenas o estado fundamental da molécula para a descrição do alvo, pois não é levado em conta a distorção da nuvem eletrônica do alvo devido à presença do elétron incidente. Ou seja, a molécula se mantém “congelada” durante e após a incidência do elétron. Esse nível de aproximação só é válido para energias tipicamente maiores que 10 eV, pois nesse regime de energia, os elétrons da molécula não tem tempo para se arranjar sob a presença do elétron do contínuo (elétron incidente). O elétron do contínuo passa tão rapidamente pela região do alvo que os efeitos da distorção da nuvem eletrônica da molécula podem ser desprezados.

Por outro lado, em baixas energias, essa aproximação não descreve de forma adequada o problema de espalhamento, pois o elétron incidente colide com o alvo mais lentamente, de forma que a distorção na nuvem eletrônica nessa região é crucial para uma boa descrição do processo de espalhamento.

2.6.2 Estático-troca mais polarização

Na aproximação estático-troca mais polarização além dos efeitos coulombiano e de troca também consideramos o efeitos de polarização do alvo sob a presença do elétron incidente.

O espaço de configurações $|\chi_{im}\rangle$ na aproximação estático-troca mais polarização é gerado da seguinte forma:

$$|\chi_{im}\rangle = A_{N+1} |\Phi_i\rangle \otimes |\phi_m\rangle, \quad (2.131)$$

onde $|\Phi_i\rangle$ corresponde a excitação virtual da molécula, $|\phi_m\rangle$ é um orbital de espalhamento e A_{N+1} é o antissimetrizador.¹⁴ Nesse espaço de configurações temos duas possibilidades de spin total, uma sendo $s = \pm 1/2$ (pois acoplamos o spin da molécula $s = 0$ (singleto) ao spin do elétron do contínuo $s = \pm 1/2$) ou $s = \pm 3/2$ (pois acoplamos o spin da molécula $s = 1$ (triplete) ao spin do elétron do contínuo $s = \pm 1/2$).

O efeito de polarização do alvo ocorre devido a repulsão coulombiana entre o elétron incidente e os elétrons do alvo. Ao se aproximar do alvo, o elétron do contínuo repele os elétrons da molécula, gerando um momento de dipolo induzido pela deformação da nuvem eletrônica do alvo. A deformação da nuvem eletrônica é levada em conta através de excitações virtuais do alvo, assim, a função de onda fica mais flexível. Os estados $|\Phi_i\rangle$ são gerados por excitações virtuais simples do alvo, onde retira-se um elétron de um orbital ocupado (orbital de buraco) e este passa a ocupar um orbital vazio (orbital de partícula). Neste caso, as excitações do alvo podem ter estado total de spin singleto ou triplete como já mencionado. O produto antissimetrizado de um estado excitado por um orbital de espalhamento gera uma configuração, onde esta é definida pelo conjunto orbital buraco + orbital de partícula + acoplamento singleto ou triplete + orbital de espalhamento. Nos cálculos dessa aproximação são empregados orbitais diferentes dos orbitais virtuais pois estes não fornecem uma boa representação para estados excitados. Nessa dissertação empregamos os orbitais virtuais melhorados e os orbitais virtuais modificados, que serão descritos na próxima seção.

2.7 Orbitais Virtuais Melhorados e Orbitais Virtuais Modificados

Agora vamos descrever um pouco como são gerados os orbitais da molécula alvo e de espalhamento usados como base para construir o espaço de configurações mencionados neste trabalho. Nesta seção iremos apresentar três tipos, os orbitais virtuais (VOs, do inglês *virtual orbitals*), os orbitais virtuais aprimorados (IVOs, do inglês *improved vir-*

¹⁴Convém notar que o espaço de configurações gerado na aproximação estático-troca mais polarização (equação 2.131) é acrescido daquele gerado na aproximação estático-troca (equação 2.129).

tual orbitals) [64] e os orbitais virtuais modificados (MVOs, do inglês *modified virtual orbitals*) [65].

Ao resolver o cálculo de estrutura eletrônica da molécula alvo no estado fundamental pelo método Hatree-Fock, o número de orbitais gerados representa não apenas os $N/2$ orbitais ocupados pelos N elétrons da molécula, mas também alguns orbitais desocupados com autovalores positivos (os orbitais virtuais, VOs). Estes orbitais desocupados surgem devido ao fato de que a base utilizada na expansão dos orbitais espaciais geram um número maior de orbitais que os $N/2$ orbitais necessários para os elétrons da molécula, produzindo assim $N/2$ orbitais ocupados e $(K - N/2)$ orbitais desocupados, onde K é o total de orbitais gerados.

Como durante uma colisão elástica sem polarização a molécula alvo permanece no estado fundamental, os VOs são uma boa aproximação para descrever os orbitais de espalhamento no espaço de configurações (2.129), e já são ortogonais aos orbitais ocupados da molécula alvo no estado fundamental [21].

No entanto, como já mencionado, para a aproximação estático troca mais polarização o espaço de configurações é gerado a partir de estados excitados da molécula alvo (2.131) para uma maior flexibilidade das funções de espalhamento e uma descrição melhor dos efeitos de polarização.

Neste caso os VOs não são apropriados para uma descrição dos estados excitados, pois foram gerados no campo de N elétrons. E se alocarmos um elétron em um VO o sistema representará um estado de um sistema com $(N + 1)$ -elétrons [21, 64, 66]. Logo, para melhor descrever os estados excitados da molécula com N elétrons, uma alternativa é utilizar orbitais gerados em um campo de $(N - 1)$ como é o caso dos IVOs [64].

Os IVOs são geralmente obtidos com a retirada de um elétron do orbital ocupado de maior energia (HOMO, do inglês *highest occupied molecular orbital*) dos orbitais gerados pelo cálculo de estrutura da molécula alvo no estado fundamental, mantendo os demais orbitais inalterados. Então, diagonaliza-se o operador de Fock do cátion de carga $+1$ obtendo-se novos orbitais virtuais em um campo de $(N - 1)$ elétrons (os IVOs). Ainda na construção dos IVOs, também é possível estabelecer o acoplamento de spin como sendo

singleto ou tripleto [64].

Os IVOs são utilizados para descrever os orbitais de espalhamento do elétron do contínuo e as excitações simples do alvo. Para obter essas excitações simples adicionamos um elétron ao sistema com $(N - 1)$ elétrons. Segundo o teorema de Koopmans¹⁵ a energia para adicionar um elétron a um sistema de (N) elétrons é o negativo do autovalor de energia do orbital desocupado onde o elétron será adicionado, logo o negativo da energia do IVO agora ocupado é a energia necessária para adicionar um elétron ao sistema de $(N - 1)$ elétrons. Estes orbitais descrevem os estados excitados da molécula alvo, pois obtemos autovalores associados a um estado da molécula alvo com $(N - 1 + 1) = N$ elétrons, ou seja, estados da molécula alvo neutra.

Outra classe de orbitais virtuais são os MVOs, os quais são gerados de forma bastante semelhante aos IVOs, entretanto ao invés de se retirar apenas um elétron dos orbitais ocupados do estado fundamental, retira-se elétrons de $n/2$ orbitais ocupados de mais alta energia, mantendo a simetria espacial e de spin do estado fundamental, e o operador de Fock do cátion com carga $+n$ é diagonalizado [65]. Em princípio poderia se cortar um número grande de orbitais para gerar os MVOs, porém é utilizado um critério de energia que geralmente é suficiente para cortar os orbitais de valência e manter os orbitais de caroço do estado fundamental e os novos orbitais virtuais, os MVOs, são produzidos em um campo de $(N - n)$ elétrons, onde N é o número de elétrons do alvo e n é um número par de elétrons removidos.

2.8 Os Pseudopotenciais

Cálculos envolvendo átomos pesados se tornam computacionalmente muito caros, ou até mesmo inviáveis, pois, quanto maior o número de elétrons que precisam ser descritos, maior é o conjunto de funções de base atômica que precisa ser utilizado. Boa parte do custo computacional está nas integrais de dois elétrons, que são calculadas para todas

¹⁵O teorema de Koopmans diz que para uma molécula de camada fechada no estado fundamental com N elétrons e energia total E_0 , o negativo do autovalor correspondente a um orbital ocupado(desocupado) $\epsilon_a(\epsilon_r)$ é igual a diferença entre a energia total da molécula com $(N - 1)$ -elétrons $((N + 1)$ -elétrons), obtida com os mesmos orbitais utilizados no cálculo da energia do estado fundamental (E_0) .

combinações de funções de base possíveis. Os elétrons de caroço permanecem fortemente ligados ao núcleo e, por consequência, não são acessíveis ao nível de energias baixas, então, estes não são tão importantes no processo de espalhamento a baixa energia. Por outro lado, os elétrons de valência são de suma importância no espalhamento de elétrons em baixa energia, uma vez que são acessíveis nesse nível de energia, e são os responsáveis por algumas propriedades da molécula (por exemplo, potenciais de ionização, energia de dissociação da molécula, ligações químicas presentes na molécula, entre outras). Com isso a utilização de pseudopotenciais para descrever os elétrons de caroço é uma boa aproximação para o nosso caso, espalhamento a baixas energias, onde a contribuição destes é menos relevante. Assim os orbitais espaciais, representam apenas os elétrons de valência, o que acarreta na diminuição dos custos computacionais, permitindo que sistemas com núcleos mais pesados possam ser tratados.

A implementação dos pseudopotenciais nos métodos Hartree-Fock e SMC foi feita por Bettega *et al.* [34], onde agora o método SMC, passa a ser denominado método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais (SMCPP). Em nossos cálculos, foram utilizados pseudopotenciais gerados por Bachelet, Hamann e Schlüter (BHS) [33]. Os pseudopotenciais de BHS tem a seguinte forma:

$$\hat{V}_{PP} = \hat{V}_{core} + \hat{V}_{ion}, \quad (2.132)$$

sendo V_{core} e V_{ion} dados por:

$$\hat{V}_{core} = -\frac{Z_v}{r} \sum_{i=1}^2 c_i \text{erf}[(\rho_i)^{1/2} r], \quad (2.133)$$

e

$$\hat{V}_{ion} = \sum_{n=0}^1 \sum_{j=1}^3 \sum_{l=0}^2 A_{njl} r^{2n} e^{-\sigma_{jl} r^2} \sum_{m=-l}^l |lm\rangle \langle lm|, \quad (2.134)$$

onde Z_v corresponde à carga de valência e os parâmetros A_{njl} , σ_{jl} , c_i e ρ_i estão listados em [33]. Para a implantação dos pseudopotenciais, é necessário substituir o potencial

nuclear $-\frac{Z}{r}$ pelo pseudopotencial V_{PP} . Então, no método de Hartree-Fock temos:

$$V_{\mu\nu}^{nuc} = \int d\mathbf{r} \phi_{\mu} \left[-\frac{Z_C}{r} \right] \phi_{\nu}, \quad (2.135)$$

e que são substituídas por:

$$V_{\mu\nu}^{PP} = \int d\mathbf{r} \phi_{\mu} \hat{V}_{PP} \phi_{\nu}. \quad (2.136)$$

No método SMC, as integrais que envolvem o orbital atômico, onda plana e potencial nuclear são:

$$V_{\mathbf{k}\nu}^{nucl} = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left[-\frac{Z_C}{r} \right] \phi_{\nu}, \quad (2.137)$$

e são substituídas por:

$$V_{\mathbf{k}\nu}^{PP} = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{V}_{PP} \phi_{\nu}. \quad (2.138)$$

Todas as integrais que envolvem V_{PP} continuam sendo resolvidas de forma analítica. O uso dos pseudopotenciais de BHS necessita do uso de um conjunto de funções de base adequado para representar os elétrons de valência. Na referência [67], encontramos como são geradas estas funções de base.

2.9 *Born-closure*

No método SMC a interação elétron-molécula tem uma descrição mais adequada nas proximidades da molécula, pois são usadas funções de quadrado integrável (L^2) como funções de base. Quando a molécula não possui momento de dipolo elétrico o uso de funções L^2 fornece uma boa descrição da interação elétron-molécula pois essa interação ocorre nas proximidades da molécula. Porém para o espalhamento de elétrons por moléculas polares o momento de dipolo elétrico exerce uma força de longo alcance sobre o elétron incidente. Essa interação de longo alcance acaba sendo negligenciada pelas funções de L^2 pois estas não representam bem o decaimento lento da interação elétron-molécula

(dipolo) para regiões afastadas da molécula [68]. Esse efeito de longo alcance do dipolo tem uma contribuição maior a baixos ângulos de espalhamento (nessa região, ocorre um súbito aumento na seção de choque diferencial) e a baixas energias (aqui a magnitude da seção de choque integral sofre um aumento).

Para que o problema seja solucionado, empregamos o procedimento *Born-closure* [69], o qual utiliza a primeira aproximação de Born a fim de obter uma nova amplitude de espalhamento, considerando o potencial de dipolo da molécula, que é escrita como:

$$f^{FBA}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = 2i \frac{\mathbf{D} \cdot (\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f)}{|\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f|^2}. \quad (2.139)$$

O índice *FBA* vem do inglês *First Born Approximation*, \mathbf{D} é o momento de dipolo da molécula. Essa nova amplitude, será expandida em harmônicos esféricos, de modo a definir os coeficientes da expansão f_{lm}^{FBA} , assim como a amplitude obtida via SMC também será expandida, a fim de gerar os coeficientes f_{lm}^{SMC} . Com esses coeficientes, temos uma nova amplitude de espalhamento:

$$f(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) = \sum_{l=0}^{l_{SMC}} \sum_{m=-l}^{+l} f_{lm}^{SMC}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) Y_{lm}(\hat{k}_f) + f^{FBA}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) - \sum_{l=0}^{l_{SMC}} \sum_{m=-l}^{+l} f_{lm}^{FBA}(\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f) Y_{lm}(\hat{k}_f), \quad (2.140)$$

onde f_{lm} são coeficientes da expansão. Como podemos ver, a amplitude da equação (2.140) considera os dois cálculos, amplitude via SMC e amplitude via FBA. Em ondas parciais com momento angular pequeno ($l < l_{SMC}$) é adequada a descrição por f_{SMC} , e em ondas parciais maiores ($l > l_{SMC}$) é adequada a descrição via f_{FBA} . O valor l_{SMC} é escolhido de modo que as seções de choque diferenciais calculadas com e sem momento de dipolo, sejam similares em torno de 20° , onde o efeito de dipolo é pequeno. O efeito de dipolo não tem influência sobre as ressonâncias, em um sistema onde o interesse principal for apenas caracterizar e identificar as ressonâncias esse efeito pode ser desconsiderado.

Mencionamos acima que no espalhamento por um potencial de longo alcance temos uma maior contribuição a baixos ângulos de espalhamento e ainda, utilizamos ondas parciais maiores (l 's) no cálculo da seção de choque nesse caso. Mas por quê? A explicação

para tal, pode ser advinda da teoria semiclássica do espalhamento, e usaremos como exemplo o espalhamento elástico por uma esfera rígida, como podemos ver na figura 2.4¹⁶.

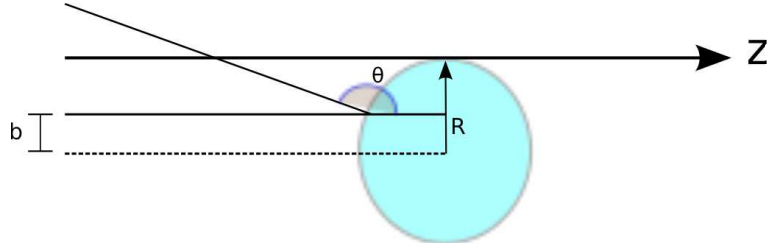


Figura 2.4: Espalhamento elástico por uma esfera rígida, onde R é o raio da esfera, b é o parâmetro de impacto da partícula que incide (linha cheia) e θ é o ângulo de espalhamento. O caso limite ocorre quando $b = R$ (linha pontilhada).

A quantidade b é chamada de parâmetro de impacto, θ é o ângulo de espalhamento e R é o raio da esfera. A partícula incide sobre a esfera paralelamente a um eixo que passa pelo centro de massa a uma distância b deste. Quanto menor o ângulo de espalhamento θ maior será o parâmetro de impacto b .

Em módulo, o momento angular L pode ser escrito como:

$$L = rp \sin \gamma, \quad (2.141)$$

onde r é o módulo do vetor posição, p é o módulo do momento linear e γ é o ângulo entre eles. Ao empregarmos trigonometria, podemos reescrever L em termos do parâmetro de impacto b :

$$L = bp, \quad (2.142)$$

ao isolarmos b na equação acima, temos:

$$b = \frac{L}{p}. \quad (2.143)$$

Podemos reescrever a equação 2.143 em termos das regras de quantização do momento angular ($\sqrt{l(l+1)}\hbar$) e do momento linear ($k\hbar$), da forma que obtemos:

$$b = \frac{\sqrt{l(l+1)}\hbar}{k\hbar} \sim \frac{l}{k}, \quad (2.144)$$

¹⁶Figura adaptada de [70].

e por fim chegamos a

$$l \sim bk. \quad (2.145)$$

Analisando a equação 2.145 notamos que l aumenta a medida que o b aumenta, ou seja, em termos de potencial, quanto maior o alcance do potencial maior será a onda parcial l necessária para descrever o espalhamento de forma correta.

2.10 Ressonâncias

Uma ressonância pode ocorrer durante o processo de espalhamento de um elétron por uma molécula. Um dos objetivos do estudo de espalhamento de elétrons por moléculas consiste em identificar e caracterizar essas ressonâncias. A ressonância essencialmente consiste na captura temporária do elétron incidente na região da molécula alvo [18], podendo ser classificada de acordo com o mecanismo de aprisionamento do elétron na molécula como ressonância de forma, de caroço excitado ou de Feshbach.

A ressonância de forma é assim chamada porque é a forma da energia potencial que aprisiona o elétron, onde o elétron incidente é capturado por um orbital vazio da molécula. A figura 2.1 é uma simples ilustração do processo de ressonância de forma.

O potencial efetivo $V_{efe} = V_0 + (\ell(\ell+1))/r^2$ é dado pela soma do potencial atrativo mais o termo de barreira centrífuga, ou em outras palavras, o potencial efetivo tem um poço atrativo, seguido de uma barreira repulsiva para grandes distâncias. O elétron do contínuo com uma energia E_1 é apenas espalhado e sente o potencial efetivo V_{efe} sem ser aprisionado. Já o elétron com energia E_2 pode tunelar e formar um estado ligado temporário no “poço efetivo” antes de retornar ao contínuo via tunelamento. Então dizemos que há formação de uma ressonância de forma.

Nos outros tipos de ressonância, de caroço excitado e de Feshbach, o aprisionamento do elétron também ocorre por um dos orbitais vazios da molécula, porém, acompanhado por uma excitação da molécula alvo. Para o estado excitado, nesse caso chamado de estado pai, com energia abaixo do estado ressonante temos uma ressonância de ca-

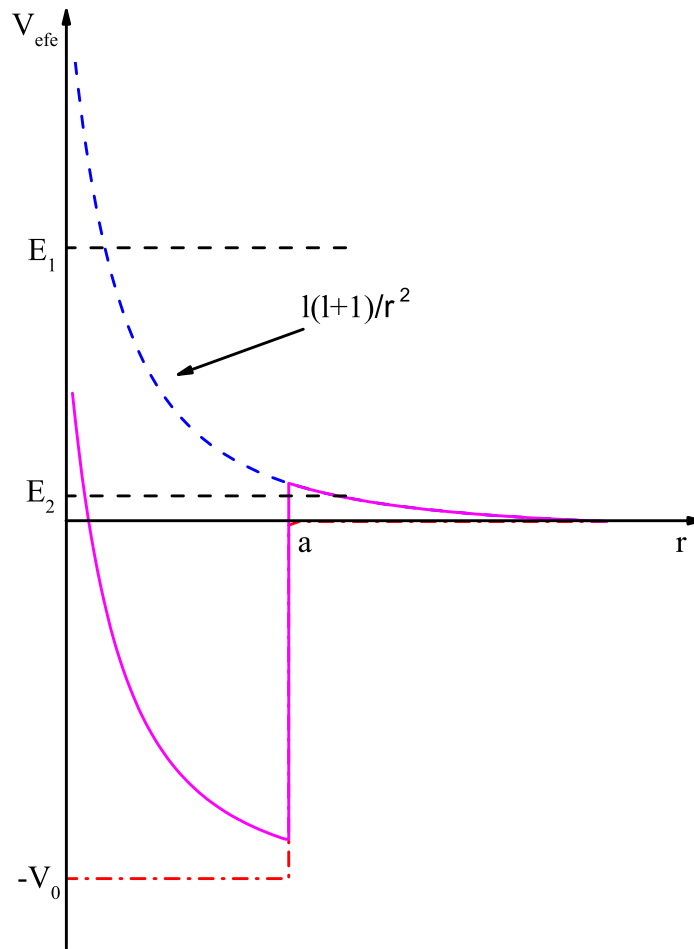


Figura 2.5: Esquema do comportamento do potencial efetivo no qual é formada a ressonância de forma. A barreira de momento angular é representada pela linha tracejada e o potencial efetivo é representado pela linha contínua. Onde a corresponde a largura do poço e $-V_0$ a profundidade do poço. O elétron pode incidir com energias E_1 ou E_2 . Essa incidência é da direita para a esquerda, pois trata-se da coordenada radial.

roço excitado. Para o estado pai com energia acima do estado ressonante, temos uma ressonância de Feshbach.

As ressonâncias são identificadas nas seções de choque elásticas através de estruturas pronunciadas. A energia em que a estrutura está centrada, corresponde à energia da ressonância (E_2). Essa estrutura tem uma certa largura, que está relacionada ao tempo de vida da ressonância. Pela relação de incerteza de Heisenberg podemos obter a relação para o tempo de vida da ressonância

$$\Delta E \Delta t \simeq \hbar. \quad (2.146)$$

Aqui ΔE corresponde à largura da ressonância Γ , Δt corresponde ao tempo de vida da ressonância τ , e \hbar é a constante de Planck sobre 2π .

Então, pela relação de incerteza

$$\Gamma\tau \simeq \hbar \quad \Rightarrow \quad \tau \simeq \frac{\hbar}{\Gamma} \quad (2.147)$$

onde vemos, de uma maneira geral, que em regiões de energias mais baixas, a forma da ressonância na seção de choque será mais fina e intensa, pois seu tempo de vida será maior [22].

CAPÍTULO 3

Molécula CCl_4

3.1 Introdução

A molécula de tetracloreto de carbono tem muitas aplicações nas áreas da indústria e tecnologia. Por exemplo, é muito utilizada para a produção de clorofluorcarbonos (o qual tem um grande impacto sobre a camada de ozônio), gás de alimentação em plasmas, na indústria microeletrônica, entre outros. É uma molécula sem momento de dipolo, devido à sua geometria¹.

Na literatura existem vários trabalhos sobre essa molécula. Burrow *et al.* [36, 37] investigaram a formação do íon negativo temporário usando espectroscopia de transmissão eletrônica (ETS), e observaram um ânion em T_2 com afinidade eletrônica vertical de -0,94 eV. Jones *et al.* [38], Szmytkowski *et al.* [39], e Hamada e Sueoka [40] mediram a seção de choque total (TCS). Todos os autores encontraram duas estruturas na seção de choque, a primeira em 1,2 eV e a segunda em 7,5 eV. Recentemente Limão-Vieira *et al.* [35] mediram a seção de choque diferencial, para energias entre 1,5 eV até 100 eV. Também temos cálculos de seção de choque integral elástica feitos por Tossel e Davenport [41] e Curik *et*

¹Sabemos que o momento de dipolo existe quando a soma dos vetores de momento de dipolo de cada ligação individual não é zero. Por Teoria de Grupos [55] o dipolo de uma molécula é zero quando há existência de um centro de simetria ou quando a molécula possui os seguintes elementos de simetria: dois ou mais eixos C_n e um plano de reflexão horizontal. O grupo T_d [71] atende todas as características mencionadas anteriormente, o que nos leva a concluir a não existência de momento de dipolo para esse sistema (podemos adotar essa mesma discussão para os sistemas tratados no capítulo 4).

al. [42]. Curik *et al.* mostram a presença de três estruturas na seção de choque para essa molécula, os autores também sugerem a presença de um mínimo de Ramsauer-Townsend na seção de choque elástica.

Nesse capítulo apresentamos seções de choque integral, diferenciais e de transferência de momento para o espalhamento elástico de elétrons pela molécula de CCl_4 , nas aproximações estático-troca (SE) e estático-troca mais polarização (SEP), empregando o SMCPP para energias até 15 eV. Também calculamos a posição das ressonâncias através de uma relação empírica de escala [72]. Por fim, investigamos a presença de um mínimo de Ramsauer-Townsend. O trabalho aqui apresentado foi recentemente publicado [73].

3.2 Procedimentos Computacionais

Efetuamos os cálculos de espalhamento empregando a geometria otimizada no estado fundamental da molécula. O pacote GAMESS [74] foi usado nos cálculos de otimização da geometria, com o emprego de um conjunto de base 6-31G(1d)³ e a utilização da teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2), a qual inclui a correlação eletrônica, que não é levada em conta no método de Hartree-Fock. A figura 3.1 representa a estrutura geométrica da molécula gerada com o programa MacMolPlt [75].

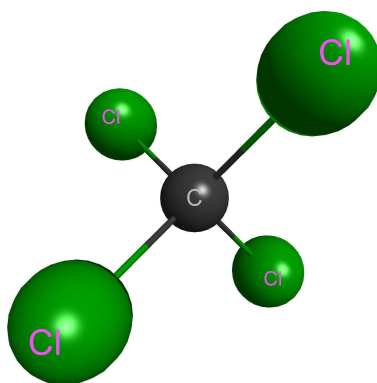


Figura 3.1: Representação geométrica da molécula tetracloreto de carbono.

Feita a otimização da geometria, a molécula foi então descrita via aproximação de Hartree-Fock, e utilizados os pseudopotenciais de BHS [33] para descrever os elétrons de

³6-31G(*d*): 6 é o número de gaussianas, (*d*) significa que temos uma função do tipo *d*.

caroço do carbono e dos cloros, e funções do tipo gaussianas cartesianas para descrever os elétrons de valência. Foram utilizadas 6 gaussianas do tipo s , 5 gaussianas do tipo p e 2 gaussianas do tipo d ($6s5p2d$) para cada átomo de nosso sistema. Na tabela 3.1 são mostrados os expoentes das funções gaussianas cartesianas usadas em nossos cálculos.

Tabela 3.1: Funções gaussianas cartesianas usadas para o carbono e o cloro.

Tipo	Expoentes do carbono	Expoentes do cloro
s	12,49408	10,49065
s	2,470291	6,836599
s	0,614027	2,420592
s	0,184029	0,513579
s	0,036799	0,188863
s	0,013682	0,062954
p	5,228869	6,037205
p	1,592058	2,012401
p	0,568612	0,686842
p	0,210326	0,218056
p	0,072250	0,071193
d	0,603592	1,611766
d	0,156753	0,328314

Na conta que inclui os efeitos de polarização foram empregados orbitais virtuais modificados (MVOs) [65], que se mostraram mais estáveis em nossos cálculos para esse sistema do que os cálculos anteriormente feitos para essa molécula usando os orbitais virtuais melhorados (IVOs) [64]. Os MVOs são orbitais mais compactos, que melhor descrevem a ressonância, por isso foram empregados nesse caso. Consideramos 52 orbitais de partícula e espalhamento, de mais baixa energia para os cálculos. Os cálculos de espalhamento foram realizados separadamente para cada representação irredutível do grupo pontual da molécula. Para utilizar o SMC a molécula em questão precisa ser representada por um grupo abeliano², nesse caso o CCl_4 pertence ao grupo de simetria T_d que não é abeliano, então nossos cálculos foram realizados dentro do C_{2v} , sendo este abeliano. Na tabela 3.2 vemos a relação entre o grupo T_d e C_{2v} [76].

O grupo C_{2v} apresenta as simetrias A_1 , A_2 , B_1 e B_2 . Para cada simetria foram consideradas excitações do alvo com acoplamento de spin singlete e tripleto. O número total de configurações foi de 32587 (8361 para a simetria A_1 , 8146 para as simetrias B_1 e

²Um grupo é tido como abeliano quando todos os elementos comutam entre si [71].

Tabela 3.2: Relação entre os grupos de simetria C_{2v} e T_d .

C_{2v}	T_d
A_1	$A_1 + T_2 + E$
A_2	$A_2 + T_1 + E$
B_1	$T_1 + T_2$
B_2	$T_1 + T_2$

B_2 , e 7934 para a simetria A_2).

3.3 Resultados e Discussão

Na figura 3.2 mostramos a seção de choque integral (SCI) calculada para o CCl_4 , nas aproximações SE e SEP, de 0 à 15 eV. Podemos ver a presença de ressonâncias de forma ao longo da SCI. Em nossos cálculos na aproximação SE podemos observar três estruturas, a primeira em 2,6 eV, a segunda em 4 eV e a terceira em 10 eV.

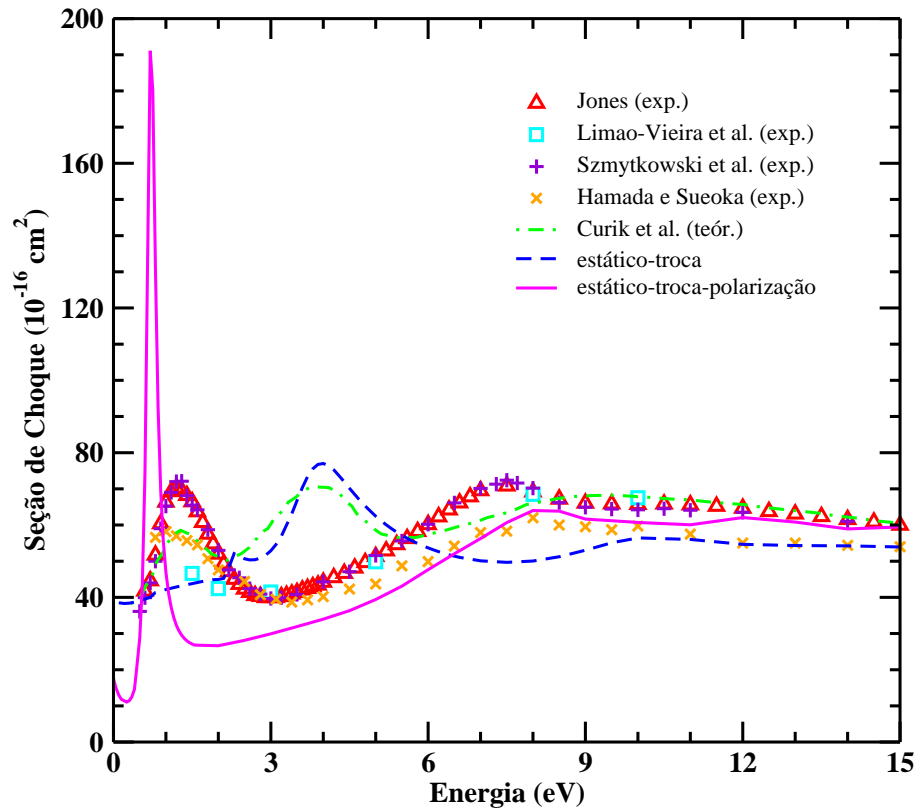


Figura 3.2: Seção de choque integral nas aproximações SE (linha segmentada em azul) e SEP (linha cheia em magenta), comparando com os resultados experimentais de Jones [38], Limão-Vieira *et al.* [35], Szmytkowski *et al.* [39], Hamada e Sueoka [40] e com o cálculo teórico de Curik *et al.* [42]. Podemos ver a presença de uma ressonância σ^* na SCI.

Considerando os efeitos de polarização observamos duas estruturas, a primeira em 0,75 eV e a segunda em 8 eV. Na conta de SEP (linha cheia em magenta) temos a partir de 9 eV a presença do que chamamos de pseudo ressonâncias. Essas estruturas surgem, porque nessa energia existem canais abertos e estamos tratando eles como fechados.

Na figura 3.3 temos a decomposição por simetria da SCI dentro do grupo C_{2v} , na qual podemos observar de quais simetrias se originam as estruturas que vemos na figura 3.2. Primeiramente vamos discutir o que acontece com a seção de choque na aproximação estático-troca (linha segmentada azul). O primeiro pico (em 2,6 eV) na SCI é oriundo da simetria A_1 , o segundo pico (em 4 eV) é oriundo das simetrias A_1 , B_1 e B_2 - esse é triplamente degenerado e se sobrepõem na SCI - e o terceiro (em 10 eV) apresenta uma dupla degenerescência, oriundo das simetrias A_1 e A_2 . Na aproximação estático-troca-polarização (linha cheia magenta), as posições das ressonâncias são deslocadas para a esquerda, como era de se esperar. Podemos observar a presença de dois picos na figura 3.2 e, olhando novamente para a figura 3.3, vemos que a primeira estrutura (em 0,75 eV), como mencionado, é triplamente degenerada, pois aparece nas simetrias A_1 , B_1 e B_2 , então corresponde à estrutura presente em 4 eV em nossa curva SE. A segunda estrutura é duplamente degenerada e está presente nas simetrias A_1 e A_2 , e corresponde à estrutura presente em 10 eV em nosso cálculo SE. A fim de investigar se a primeira estrutura (em 2,3 eV) presente em nosso cálculo SE na simetria A_1 se tornou um estado ligado ao incluirmos os efeitos de polarização diagonalizamos o Hamiltoniano de $(N + 1)$ -elétrons construído dentro do subespaço gerado pelas CSFs³ da simetria A_1 , e obtivemos um valor negativo de -0.46 eV para o menor autovalor, o que confirma se tratar de um estado ligado.

Como vimos na SCI na aproximação SEP (figura 3.2), a posição do centro da ressonância se desloca para uma energia mais baixa devido ao fato de que o potencial resultante com a inclusão dos efeitos de polarização se torna mais atrativo para o elétron incidente. Um potencial mais atrativo pode ser entendido ao voltar na figura 2.1 e fazer com que o poço fique mais profundo. Nesse caso, o elétron incidente deve ter uma energia menor para que ele possa ser aprisionado temporariamente. Em outras palavras, tornar

³CSFs, do inglês, Configuration State Functions.

o potencial mais atrativo implica que a posição da ressonância vai para energias mais baixas.

Ainda na SCI (figura 3.2), temos os resultados experimentais de Limão-Vieira *et al.* [35] (\square), Hamada e Sueoka [40] (\times), Jones [38] (\triangle), Szmytkowski *et al.* [39] ($+$). Hamada e Sueoka, Jones, e Szmytkowski *et al.* reportam duas estruturas presentes em 1,2 eV e 7,5 eV, que correspondem às simetrias E e T_2 , as quais pertencem ao grupo de simetria T_d . Burrow *et al.* [36], em seu trabalho de ETS relatam a posição de uma ressonância em 0,94 eV, o que está em bom acordo com o primeiro pico de nossa SCI na aproximação SEP. De maneira geral, os resultados citados, tem um bom acordo com as estruturas pronunciadas em nossa SCI. No cálculo teórico de Curik *et al.* [77], o qual inclui os efeitos de polarização, os autores mostram a presença de três estruturas, correspondentes as simetrias A_1 , T_2 e E . A primeira estrutura que pertence à simetria A_1 , só é vista em nossa SE, a qual verificamos ter virado um estado ligado.

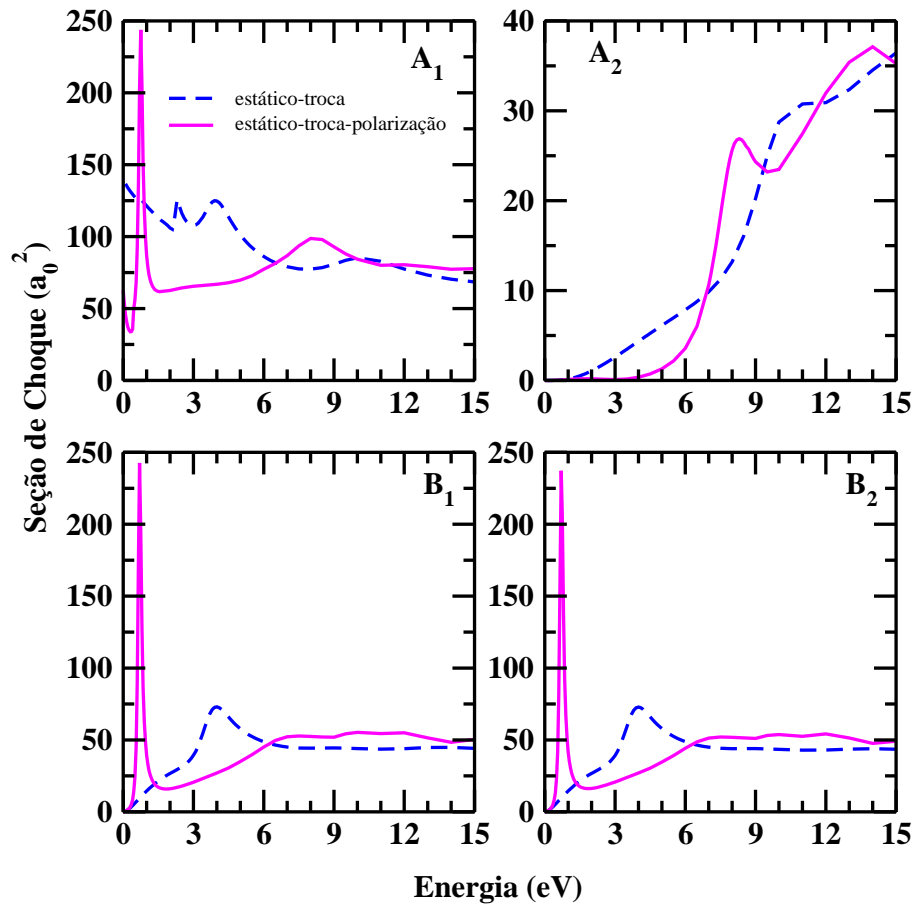


Figura 3.3: Decomposição por simetria CCl_4 nas aproximações SE e SEP.

A fim de caracterizar as ressonâncias, efetuamos um cálculo de estrutura eletrônica utilizando o pacote GAMESS [74], na aproximação de Hartree-Fock, empregando a base 6-31G(1d). Na figura 3.4 temos a representação gráfica do orbital LUMO e LUMO+1, esses orbitais estão localizados ao longo dos esqueletos Cl-C-Cl, e tem caráter predominante σ^* , como podemos ver na figura. O LUMO corresponde a simetria A_1 e o LUMO+1 corresponde aos orbitais triplamente degenerados, que corresponde as simetrias⁴ A_1 , B_1 , B_2 . A cor do orbital corresponde ao sinal da função.

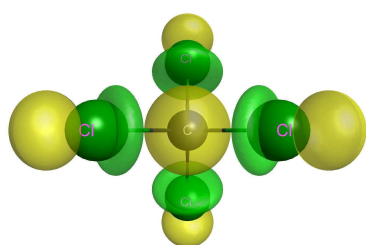
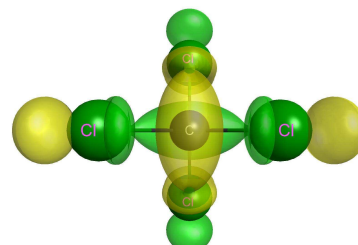
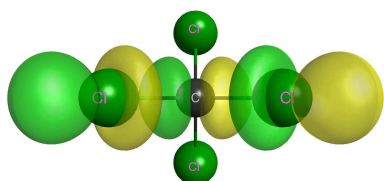
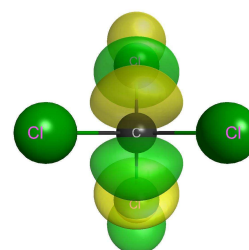
LUMO(a_1)LUMO+1($a_1 \rightarrow t_2$)LUMO+1($b_1 \rightarrow t_2$)LUMO+1($b_2 \rightarrow t_2$)

Figura 3.4: Representação gráfica dos orbitais LUMO e LUMO+1. Aqui usamos letras minúsculas para indicar a simetria à qual pertence o orbital molecular. Relacionamos os orbitais LUMO e LUMO+1 com o grupo de simetria C_{2v} e T_d .

Também usamos uma relação empírica de escala a fim de investigar a posição das ressonâncias, a qual foi proposta por Aflatooni *et al.* [72], e relaciona a energia do orbital

⁴Usamos o grupo de simetria C_{2v} para representar os orbitais, se o cálculo de estrutura eletrônica tivesse sido feito na simetria T_d , o LUMO+1 (que corresponde aos orbitais triplamente degenerados), iriam estar presentes na simetria T_2 .

vazio (VOE do inglês, *Virtual Orbital Energy*) com a energia da ressonância (VAE do inglês, *Virtual Attachment Energy*) através do teorema de Koopmans:

$$\text{VAE} = 0,90 \text{VOE} - 2,55. \quad (3.1)$$

onde VAE e VOE são em eV. Para obter a energia do LUMO otimizamos a geometria no estado fundamental do CCl_4 em um cálculo de MP2 usando o conjunto de base 6-31G(1d), empregando novamente o uso do pacote GAMESS [74], e as energias foram obtidas por um cálculo de Hartree-Fock utilizando o mesmo conjunto de base. Os valores VAEs correspondentes para o LUMO(A_1) e LUMO+1(T_2) foram respectivamente -0.29 eV e 1.24 eV, onde o valor -0.29 eV confirma a presença de um estado ligado, como mencionamos anteriormente.

Para melhor investigar as estruturas da conta estático-troca, na figura 3.5,

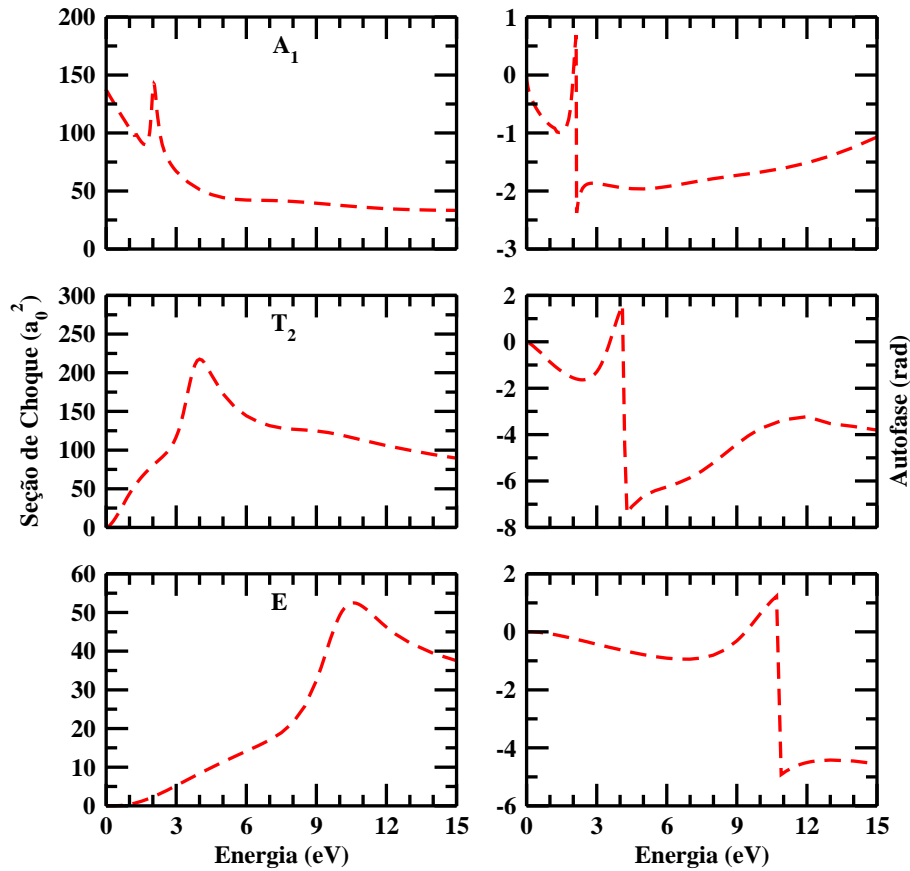


Figura 3.5: Decomposição da seção de choque integral na aproximação estático-troca, de acordo com o grupo de simetria T_d . As seções de choque são mostradas à esquerda e as respectivas autofases à direita.

mostramos a decomposição por simetria da seção de choque integral e a soma da autofase de acordo com o grupo de simetria T_d . A autofase é uma outra forma de verificar a presença ressonâncias na seção de choque. Para que a presença de estruturas sejam confirmadas a autofase variar de π radianos na região ressonante. Pela figura vemos que a autofase da estrutura presente na simetria A_1 é correspondente a π , a estrutura em T_2 (triplamente degenerada) possui autofase correspondente a 3π e a estrutura na E (duplamente degenerada) possui autofase correspondente a 2π . Esses resultados confirmam a presença de ressonâncias em nossa SCI.

Na figura 3.6 temos a seção de choque de transferência de momento obtidas nas aproximações SE e SEP, comparando com os resultados experimentais de Limão-Vieira *et al.* [35]. Podemos observar o mesmo comportamento da SCI, na figura 3.2 e um bom acordo com os resultados de Limão-Vieira *et al.*.

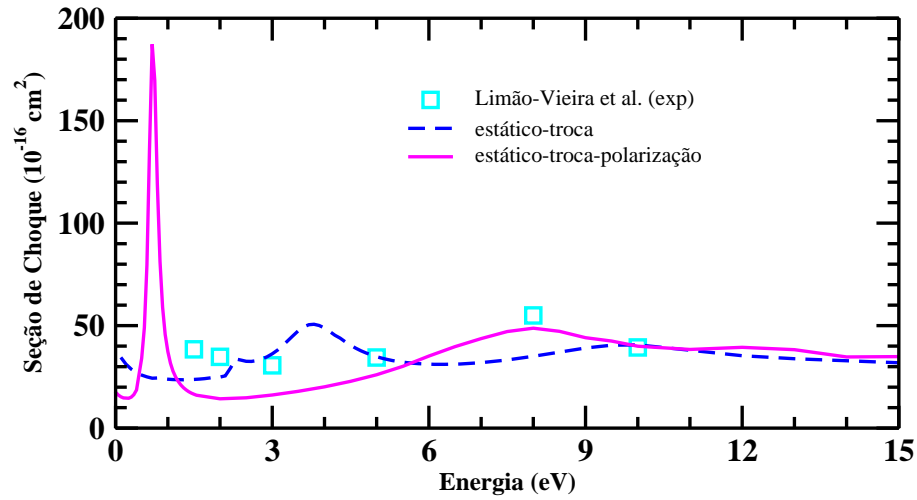


Figura 3.6: Seção de choque de transferência de momento nas aproximações SE e SEP, comparando com os resultados experimentais de Limão-Vieira *et al.* [35].

Na figura 3.7 temos as seções de choque diferenciais do CCl_4 , para as energias 1,5, 2, 3, 5, 8 e 10 eV, obtidas nas aproximações SE e SEP. Comparamos nossos resultados com os de Limão-Vieira *et al.* [35], onde podemos observar uma boa concordância a partir de 5 eV. Em energias menores (1,5, 2 e 3 eV), nossa concordância com os resultados de Limão-Vieira *et al.* [35] é baixa, mas é o que esperaríamos, já que a posição de nossa ressonância está abaixo (em escala de energia) da vista por Limão-Vieira *et al.* [35] na figura 3.2. Podemos notar dois mínimos pronunciados em 5, 8 e 10 eV, esse comportamento

indica que há maior contribuição de onda tipo d na seção de choque, que corresponde aos harmônicos esféricos com $l = 2$.

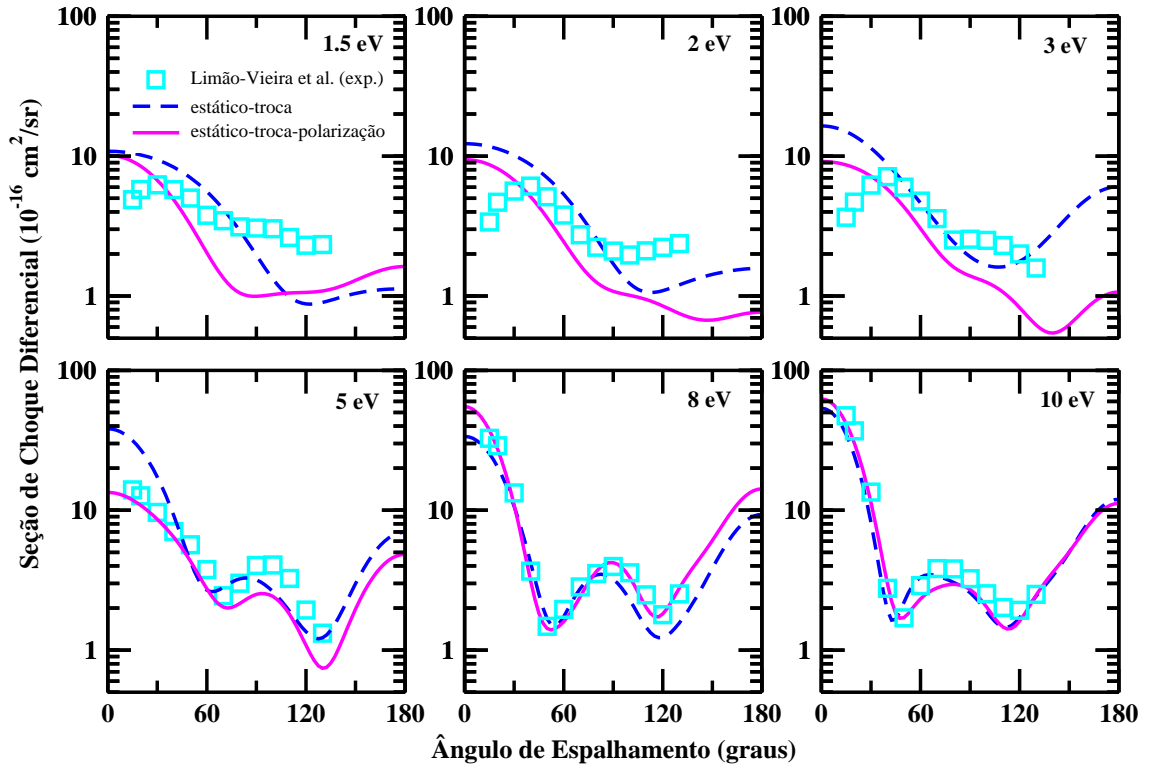


Figura 3.7: Seção de choque diferencial nas aproximações SE e SEP, comparando com os resultados disponíveis na literatura de Limão-Vieira *et al.* [35].

Curik *et al.* [42] sugerem a presença de um mínimo de Ramsauer-Townsend (RT) na seção de choque. A nossa seção de choque da simetria A_1 , não nos sugere a presença do mínimo, então, fomos investigar a autofase da onda s ($l=0$), e ela é mostrada na figura 3.8.

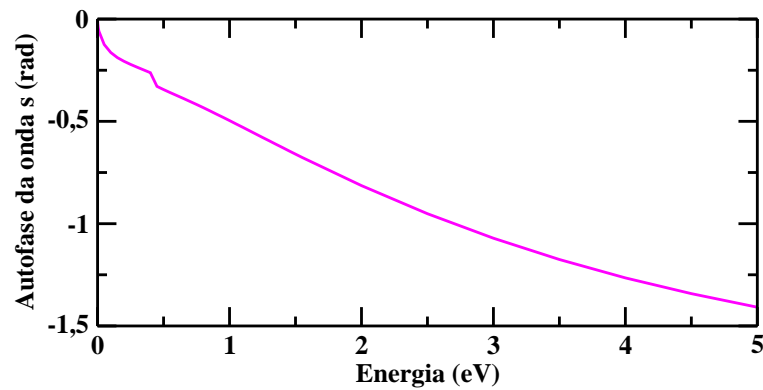


Figura 3.8: Autofase da onda s na aproximação SEP.

Se a autofase mudar de sinal na região do mínimo da seção de choque, temos a

evidência de um mínimo de Ramsauer-Townsend (RT), porém, esse comportamento não é observado na figura 3.8. Uma explicação sobre a natureza desse fenômeno pode ser dada pelo método das ondas parciais, onde a seção de choque é escrita como [22](ver Apêndice):

$$\sigma(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(k) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l(k), \quad (3.2)$$

sendo que k é o módulo do vetor de onda da partícula incidente e $\delta_l(k)$ é a autofase que corresponde à onda parcial l . Em energias próximas de zero, temos apenas contribuição da onda s ($l = 0$), de modo que as demais podem ser negligenciadas. Assim, a equação 3.2 será reescrita como:

$$\sigma_0 = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_0(k). \quad (3.3)$$

O potencial nesse caso é escrito como:

$$V = V_{estatico} + V_{troca} + V_{polarizacao}, \quad (3.4)$$

a presença do mínimo de RT é devido ao cancelamento da parte atrativa do potencial vista pelo elétron incidente (correspondendo ao potencial estático + polarização) com a parte repulsiva do potencial (potencial de troca, o qual ocorre devido a condição de ortogonalidade imposta pelo antissimetrizador da função de onda de $(N+1)$ elétrons).

Pelo gráfico da autofase 3.8 vemos que esta não muda de sinal em nenhum momento, então não temos evidências de um mínimo de RT para esse sistema.

CAPÍTULO 4

Moléculas XF_4 ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$)

4.1 Introdução

O tetrafluoreto de silício e o tetrafluoreto de germânio são moléculas sem momento de dipolo devido a sua geometria tetraédrica (como já comentado no capítulo 3.1). O estudo de colisões dessas moléculas com elétrons é importante em gases de processamento industriais, os quais são usados em várias aplicações nas indústrias de semicondutores e fibras ópticas [43].

Na literatura há muitos estudos sobre o SiF_4 . Tossel e Davenport [41] calcularam a seção de choque elástica através do método de espalhamento múltiplo $X\alpha$, e encontraram a evidência de um mínimo na seção de choque em torno de 1 eV. Hunter *et al.* [44], usando a técnica experimental de Townsend pulsada, mediram a velocidade de arrasto dos elétrons no gás molecular de SiF_4 , e sugeriram a presença de um mínimo Ramsauer-Townsend na molécula de SiF_4 . Wan *et al.* [5] mediram a seção de choque total utilizando espectroscopia eletrônica de transmissão, e encontraram uma estrutura na seção de choque em torno de 8,5 eV. Szmytkowski *et al.* [48] mediram a seção de choque total, utilizando técnica de transmissão linear, e encontraram uma estrutura na seção de choque em 8,5 eV. Curik *et al.* [46] calcularam a seção de choque total pelo modelo de expansão de centros simples para camadas fechadas CC-SCE (do inglês, *Close-Coupling-Single-Center-Expansion*) no

espalhamento de elétrons por alvos poliatômicos. Os autores encontraram um pico em 7 eV na seção de choque referente à simetria T_2 e relataram também evidências de um mínimo de Ramsauer-Townsend em 0,2 eV. Kato *et al.* [47] mediram a seção de choque diferencial para o espalhamento elástico de elétrons, entre 1,5 a 200 eV e observaram uma ressonância em 7 eV.

Os trabalhos para o GeF_4 presentes na literatura são em menor número. Szmytkowski *et al.* [48] mediram a seção de choque total, utilizando o método de transmissão linear eletrônica. Os autores relataram uma ressonância a qual associaram a simetria T_2 em torno de 6,5 eV. Kato *et al.* [49] mediram a seção de choque diferencial entre 3 eV a 200 eV. O mais recente trabalho foi de Goswami *et al.* [50], os quais calcularam a seção de choque total (TCS) pelo método da matriz R, identificando uma ressonância ao longo da seção de choque integral em torno de 5,69 eV. Recentemente Bjarnason *et al.* [43] publicaram um trabalho que envolve SiF_4 e GeF_4 , no qual por meio de DEA, caracterizam as ressonâncias e comparam seus resultados com os disponíveis na literatura. Os resultados obtidos por [43] são discutidos ao longo da seção de resultados.

Nesse capítulo, apresentamos as seções de choque integral, diferencial e de transferência de momento para o espalhamento de elétrons por moléculas de SiF_4 e GeF_4 , nas aproximações estático-troca e estático-troca mais polarização, empregando o método SMCPP para energias até 15 eV. Também mostramos a presença de um mínimo de Ramsauer-Townsend na seção de choque de SiF_4 e a presença de um estado virtual no GeF_4 .

4.2 Procedimentos Computacionais

Os cálculos foram feitos utilizando a geometria no estado fundamental da molécula, onde foi utilizado o pacote GAMESS [74]. O conjunto de base empregado na otimização de geometria para o SiF_4 e GeF_4 foi o 6-31G(1d). Em ambos os sistemas foi empregado o uso da teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2). A figura 4.1 representa a estrutura geométrica das duas moléculas, geradas com o programa MacMolPlt [75].

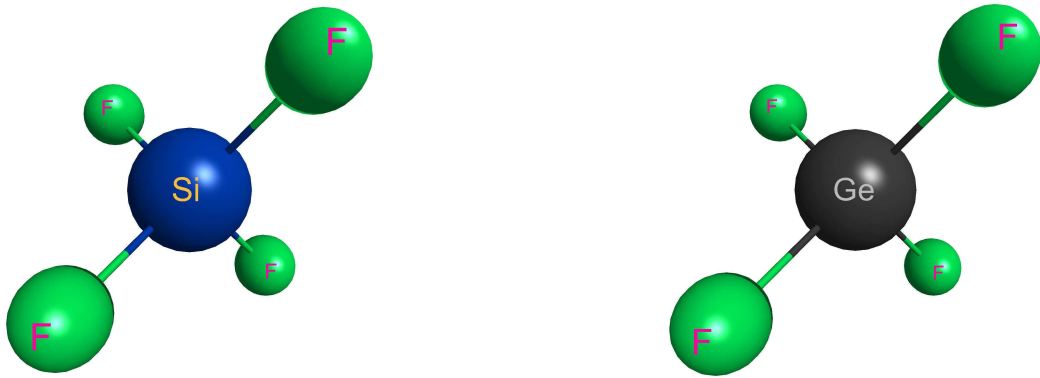


Figura 4.1: Estrutura geométrica das moléculas SiF_4 (à esquerda) e GeF_4 (à direita).

Com as geometrias otimizadas, fizemos uma descrição do estado fundamental das moléculas através da aproximação de Hartree-Fock. Foram então empregados pseudopotenciais de BHS [33] para descrever os elétrons de caroço do silício, flúor e germânio. A fim de descrever os elétrons de valência dos átomos, utilizamos funções gaussianas cartesianas. Para o silício foram utilizadas 5 gaussianas do tipo s , 4 gaussianas do tipo p e 1 gaussianiana do tipo d ($5s4p1d$). Para o germânio foram utilizadas 6 gaussianas do tipo s , 5 gaussianas do tipo p e 1 gaussianiana do tipo d ($6s5p1d$). Para o flúor foram utilizadas 6 gaussianas do tipo s , 5 gaussianas do tipo p e 1 gaussianiana do tipo d ($6s5p1d$), tanto para o SiF_4 como para o GeF_4 . Na tabela 4.1 são mostrados os expoentes das funções gaussianas cartesianas utilizados em nossos cálculos.

Tabela 4.1: Funções gaussianas cartesianas usadas para o silício, germânio e flúor.

Tipo	Expoentes silício	Expoentes germânio	Expoentes flúor
s	6,143172	2,429279	12,54558
s	3,207261	1,000450	6,272790
s	1,723970	0,542241	1,576479
s	0,176634	0,148198	0,499283
s	0,037088	0,019957	0,150680
s		0,005212	0,077101
p	3,468604	1,677720	9,852550
p	0,302834	0,270291	2,330403
p	0,091281	0,091598	0,462593
p	0,026183	0,034666	0,154197
p		0,011682	0,051399
d	0,499124	0,133483	0,790820
d			0,181887

Para a inclusão dos efeitos de polarização, utilizamos orbitais virtuais melhorados (IVOs) [64]. Consideramos 49 orbitais de partícula e espalhamento para o SiF_4 e 52 orbitais de partícula e espalhamento para o GeF_4 . Os cálculos de espalhamento foram feitos separadamente para cada representação irredutível do grupo pontual da molécula. SiF_4 e GeF_4 pertencem ao grupo de simetria T_d , mas, assim como no capítulo 3, nossos cálculos foram feitos de acordo com o C_{2v} . O grupo C_{2v} apresenta as simetrias A_1 , A_2 , B_1 e B_2 , onde, para cada uma foram consideradas excitações do alvo com acoplamento de spin singlete e tripleto. Para o SiF_4 o número total de configurações foi 38555 (10108 para a simetria A_1 , 9638 para as simetrias B_1 e B_2 , e 9171 para a simetria A_2). Para o GeF_4 o número total de configurações foi 43407 (11160 para a simetria A_1 , 10851 para as simetrias B_1 e B_2 , e 10545 para a simetria A_2).

4.3 Resultados e Discussões

4.3.1 Tetrafluoreto de Silício

Na figura 4.2 apresentamos a seção de choque integral (SCI) para o SiF_4 nas aproximações SE e SEP de 0 à 15 eV. Podemos observar a presença de uma estrutura na seção de choque integral. Na aproximação estático-troca (linha segmentada em azul) essa estrutura se encontra entre 9-11 eV e ao considerarmos os efeitos de polarização (linha cheia em magenta), essa estrutura passa a estar entre 7-9 eV. Comparamos nossa SCI com os resultados experimentais de Szmytkowski *et al.* [45] (+), Wan *et al.* [5] (o), Kato *et al.* [47] (□), e com os resultados teóricos de Tossel e Davenport [41] (• — •) e, Curik *et al.* [46] na aproximação SE (• — •) e SEP (• — •).

A decomposição por simetria da SCI é mostrada na figura 4.3, onde é possível ver de quais simetrias se originam a estrutura nas curvas da figura 4.2. Na aproximação SE (linha segmentada em azul), a ressonância na SCI está centrada em 10 eV, e vemos que é uma estrutura triplamente degenerada, oriunda das simetrias A_1 , B_1 e B_2 , as quais se sobrepõem na SCI. Ao incluirmos os efeitos de polarização SEP (linha cheia em magenta), a posição da ressonância na SCI é deslocada para a esquerda, passando estar centrada

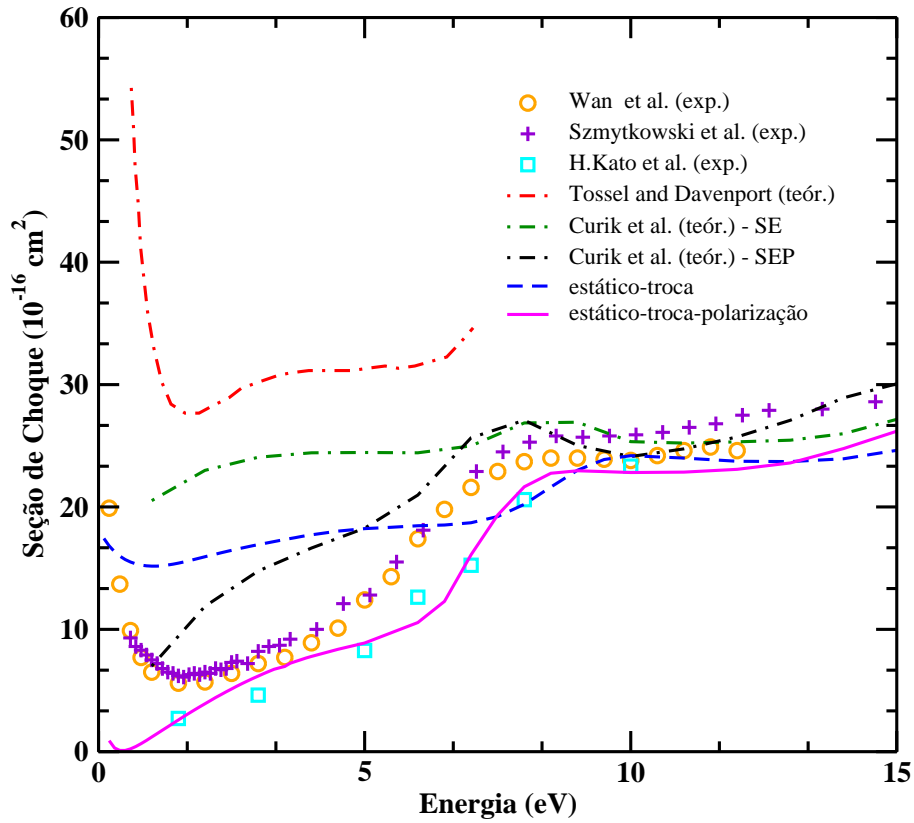


Figura 4.2: Seção de choque integral, nas aproximações SE (linha segmentada em azul) e SEP (linha cheia em magenta), comparando com os resultados experimentais de Szmytkowski *et al.* [45], Wan *et al.* [5], Kato *et al.* [47] e teóricos de Curik *et al.* [46] (SE e SEP), Tossel e Davenport [41].

em aproximadamente 8,5 eV, e também podemos observar que é triplamente degenerada oriunda das simetrias A_1 , B_1 e B_2 .

Os resultados de Szmytkowski *et al.* [45] e Wan *et al.* [5] relatam a presença de uma ressonância em torno de 8,5 eV, oriunda da simetria T_2 do grupo T_d , exatamente como obtido em nossos cálculos na aproximação SEP. Szmytkowski *et al.* relatam que esperariam uma tripla degenerescência nessa ressonância em 8,5 eV para o SiF_4 , o que está de acordo com os nossos resultados apresentados. Tossel e Davenport [41] relatam um máximo da seção de choque em torno de 3 eV decorrente da simetria T_2 , porém, na simetria T_2 , nada é observado nessa faixa de energia em nossos resultados. Kato *et al.* [47] relataram a presença de uma estrutura em 7 eV. Nossos resultados apresentam a mesma magnitude e a mesma tendência, até mesmo para energias abaixo de 6 eV, da observada pelos autores. O cálculo teórico de Curik *et al.* [46] também mostra uma ressonância em 7 eV na aproximação SEP, presente na simetria T_2 , e para energias abaixo de 6 eV

a curva obtida por eles é semelhante a nossa curva SE. A posição da ressonância que encontramos na SCI está em bom acordo com os resultados experimentais, demonstrando a importância dos efeitos de polarização. Esperamos que melhorando a polarização, a curva SEP cresça em magnitude e que o mínimo se desloque para a direita, com isso poderemos obter melhor concordância nas regiões abaixo de 6,5 eV com os resultados experimentais.

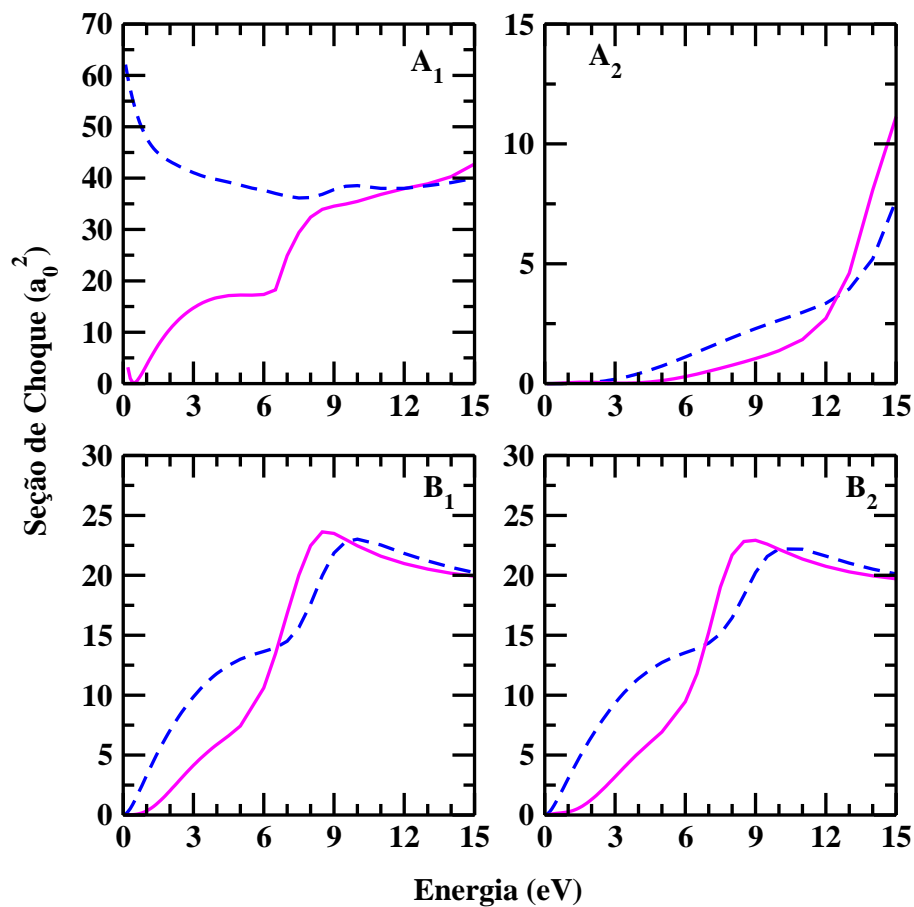


Figura 4.3: Decomposição por simetria da seção de choque integral, nas aproximações SE e SEP. Podemos ver que a estrutura presente na SCI é triplamente degenerada.

Na figura 4.4 mostramos a seção de choque de transferência de momento para o SiF_4 , obtidas nas aproximações SE e SEP. Observamos um rápido aumento dessa seção de choque conforme o aumento da energia da aproximação SEP. Este comportamento na seção de choque de transferência de momento, segundo Hunter *et al.* [44], é o indício que a molécula possui um mínimo de RT. Também comparamos nossa seção de choque com os resultados obtidos por Kato *et al.* [47]. E podemos observar o mesmo comportamento (uma boa concordância) mostrado na seção de choque integral (figura 4.2).

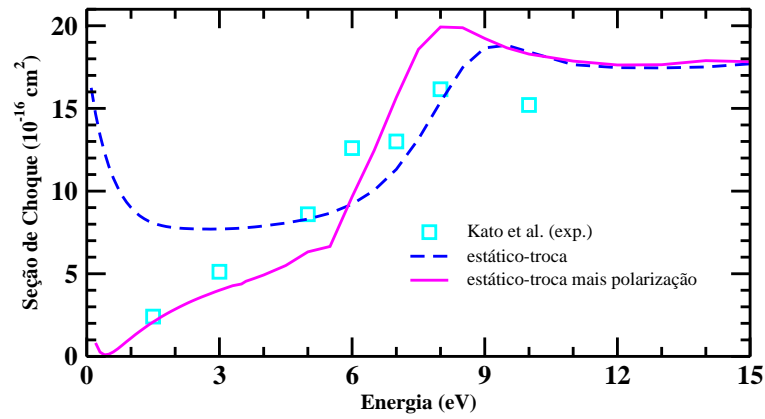


Figura 4.4: Seção de choque de transferência de momento nas aproximações SE e SEP, comparando com os resultados de Kato *et al.* [47].

Na figura 4.5 temos as seções de choque diferenciais nas aproximações SE e SEP, para as energias 1,5, 3, 5, 6, 7, 8 e 10 eV. Comparamos nossos resultados com as seções

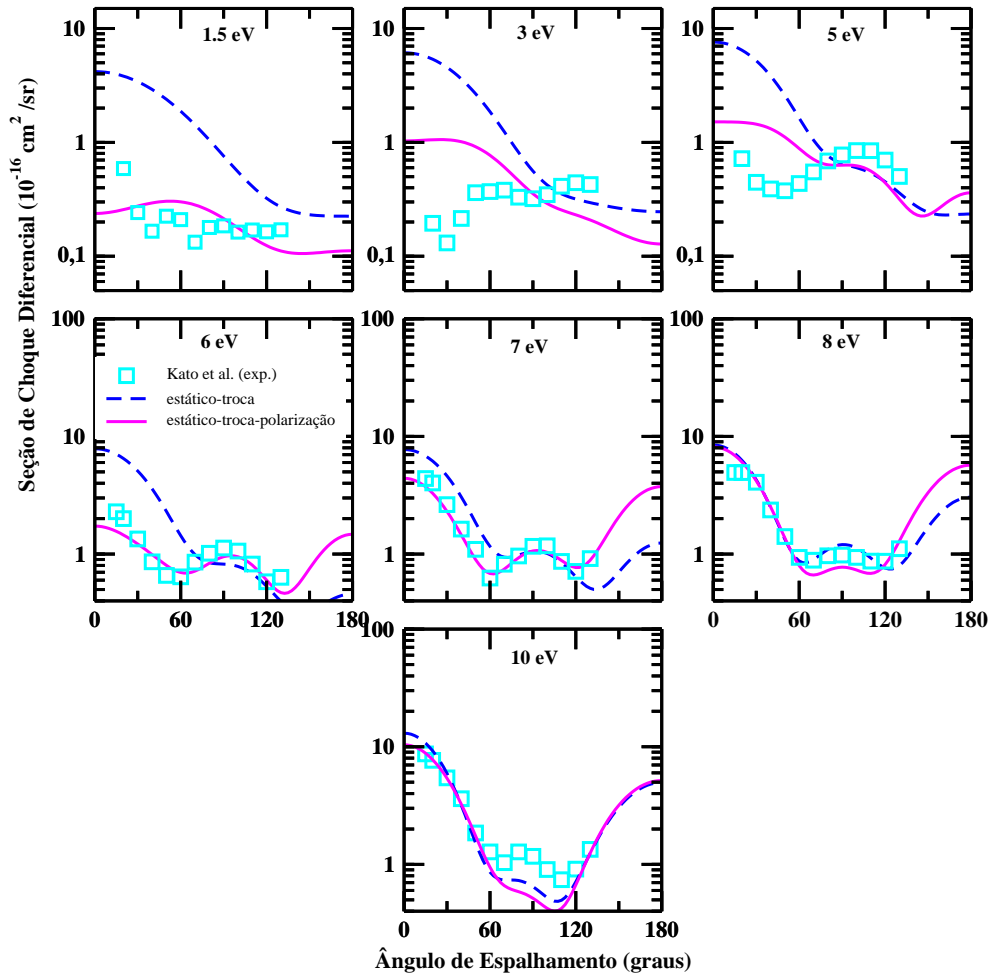


Figura 4.5: Seção de choque diferencial nas aproximações SE e SEP comparando com os resultados disponíveis de Kato *et al.* [47].

de choque diferenciais de Kato *el al.* [47], onde temos uma boa concordância em 6, 7, 8 e 10 eV. Em 5 eV, podemos ver uma concordância razoável a partir de 60° . A partir de 6 eV, vemos dois mínimos pronunciados nas curvas da seção de choque diferencial, o que caracteriza um padrão de onda d nessas regiões para essa molécula.

A fim de investigar a presença de um mínimo de Ramsauer-Townsend relatado por Szmytkowski *el al.* [45], Hunter *el al.* [44] e Curik *el al.* [46], estudamos o comportamento da seção de choque à baixas energias. Na figura 4.6, temos a seção de choque da onda s e sua respectiva autofase para o SiF_4 .

Como mencionado e explicado no final do capítulo 3, o mínimo de Ramsauer-Townsend ocorre quando o elétron está submetido a um potencial atrativo e este passa para repulsivo. Nesse regime a autofase da onda s passa por zero, mudando de sinal, e a seção de choque é nula. Dizemos então que o elétron incidente não é espalhado e a seção de choque é zero naquele ponto.

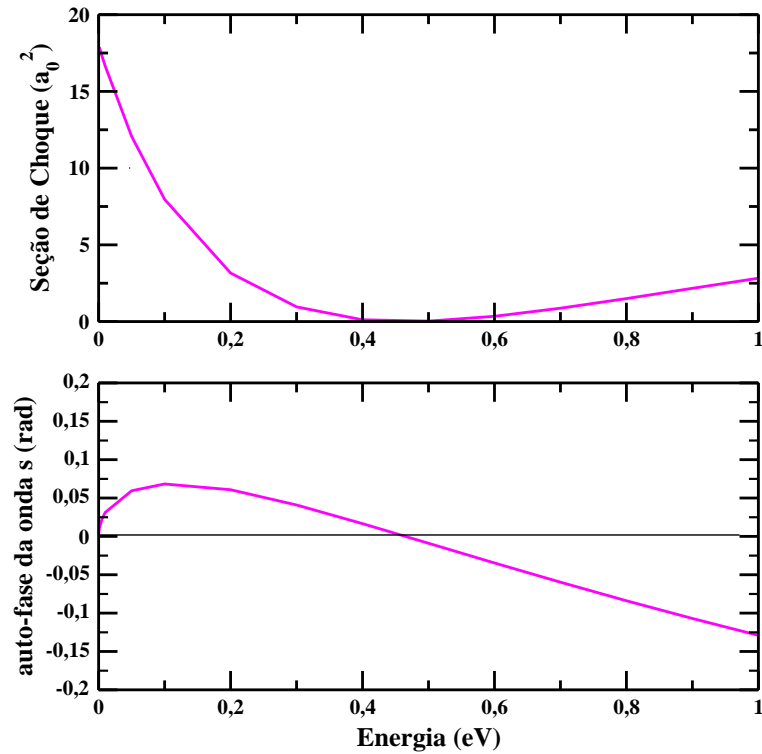


Figura 4.6: Seção de choque da onda s (em cima) e sua autofase (abaixo), onde podemos ver presença de um mínimo de Ramsauer-Townsend.

Podemos ver que na região do mínimo da seção de choque a autofase muda de sinal, confirmando um comportamento característico da presença de um mínimo de Ramsauer-

Townsend (RT), o qual se encontra em 0,45 eV. Esse comportamento foi observado por Szmytkowski *et al.* [45] que comentaram haver a existência de um mínimo de Ramsauer-Townsend em torno de 1 eV. Tossel e Davenport [41] identificaram a presença de um mínimo na seção de choque, referente ao rápido declínio da seção de choque da simetria A_1 . O mínimo de RT também foi observado por Curik *et al.* [46] e Hunter *et al.* [44].

O mínimo de RT aparece apenas na aproximação SEP, onde os potenciais envolvidos são:

$$V = V_{estatico} + V_{troca} + V_{polarizacao}, \quad (4.1)$$

o potencial estático é atrativo, o de troca é repulsivo, e o polarização é atrativo. Já na aproximação SE, temos apenas os potenciais estático (atrativo) e de troca (repulsivo) envolvidos. Como comentado anteriormente, na região que ocorre o mínimo de RT o potencial passa de repulsivo para atrativo. Esse comportamento do potencial pode apenas ser observado na aproximação SEP, por conta do potencial de polarização responsável pela mudança do potencial de repulsivo para atrativo.

4.3.2 Tetrafluoreto de Germânio

Na figura 4.7 temos a seção de choque integral para a molécula de GeF_4 nas aproximações SE (linha segmentada em azul) e SEP (linha segmentada em magenta), comparando nossos resultados com os resultados experimentais de Szmytkowski *et al.* [48] (+), Kato *et al.* [49] (\square), e com os resultados teóricos de Goswami *et al.* [50] ($\cdot - \cdot$).

Em nossa SCI na aproximação SE, podemos ver a presença de uma estrutura no intervalo 6-9 eV, e na aproximação SEP vemos a presença dessa estrutura no intervalo 4,5-6,5 eV. Uma normalização da curva obtida por Goswami *et al.* [50] ($\cdot - \cdot$) com a nossa SE é mostrada na figura 4.2 (a normalização apenas foi feita para a seção de choque integral).

Essa normalização foi feita para possível entendimento do comportamento da seção de choque diferencial, como será mostrado adiante. Podemos ver que nesse caso a seção de choque apresentada por Goswami *et al.* [50] está muito acima da medida experimental

de seção de choque total.

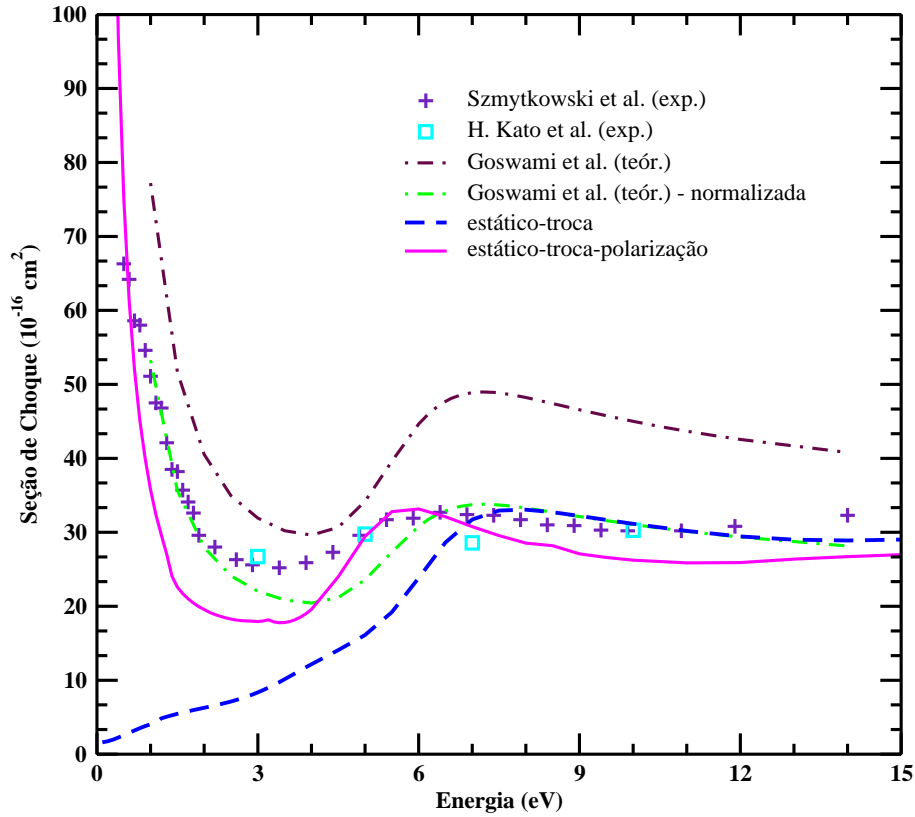


Figura 4.7: Seção de choque integral, nas aproximações SE (linha segmentada em azul) e SEP (linha cheia em magenta), comparando com os resultados experimentais de Szmytkowski *et al.* [48], Kato *et al.* [49] e teóricos de Goswami *et al.* [50].

Ao observarmos a seção de choque de transferência de momento (figura 4.8) esperaríamos um comportamento semelhante ao apresentado na curva de SCI, porém, o comportamento dos resultados de Goswami *et al.* [50] que observamos é bastante próximo ao mostrado na curva normalizada. A posição da ressonância encontrada por Goswami *et al.* em 5,69 eV, está em bom acordo com a posição de nossa ressonância na aproximação SE, o que nos sugere a falta de polarização nos dados apresentados pelos autores.

A seção de choque de transferência de momento é mostrada na figura 4.8. O mesmo comportamento visto na figura 4.7 é observado. Aqui vemos que a curva de MTCS apresentada por Goswami *et al.* [50] tende à nossa SE, mesmo sem ser normalizada. Ainda comparamos com os resultados de Kato *et al.* [49], onde podemos observar ter uma boa concordância com os nossos resultados.

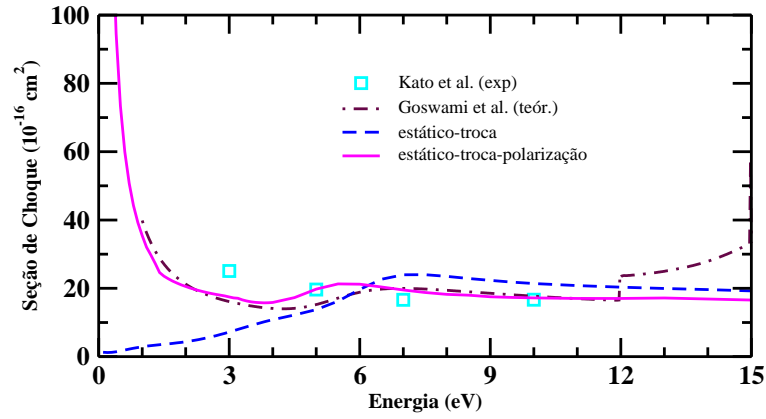


Figura 4.8: Seção de choque de transferência de momento, nas aproximações SE e SEP. Comparamos com os resultados experimentais de Kato *et al.* [49] e teóricos de Goswami *et al.* [50].

A decomposição por simetria da SCI é mostrada na figura 4.9. Podemos ver que a

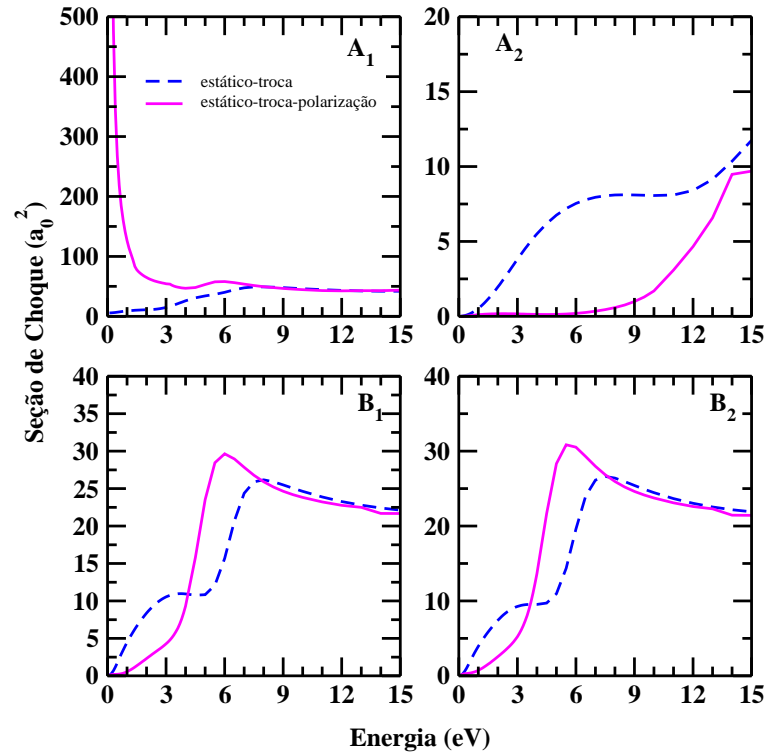


Figura 4.9: Decomposição por simetria da seção de choque integral, nas aproximações SE e SEP. Podemos ver que a estrutura presente na SCI é triplamente degenerada.

estrutura presente na aproximação SE (linha segmentada em azul) em nossa SCI, pertence às simetrias A_1 , B_1 e B_2 , centrada em aproximadamente 7 eV. Incluindo os efeitos de polarização SEP (linha cheia em magenta), a estrutura na SCI (que já identificamos pertencer à A_1 , B_1 e B_2), passa estar centrada em aproximadamente 6 eV. Vemos que

novamente temos a presença de uma tripla degenerescência, a qual pertence à simetria T_2 do grupo T_d . Szmytkowski *et al.* [48] comentam sobre uma ressonância em torno de 6,5-7 eV, o que mostra que os nossos dados estão em bom acordo com os dados experimentais.

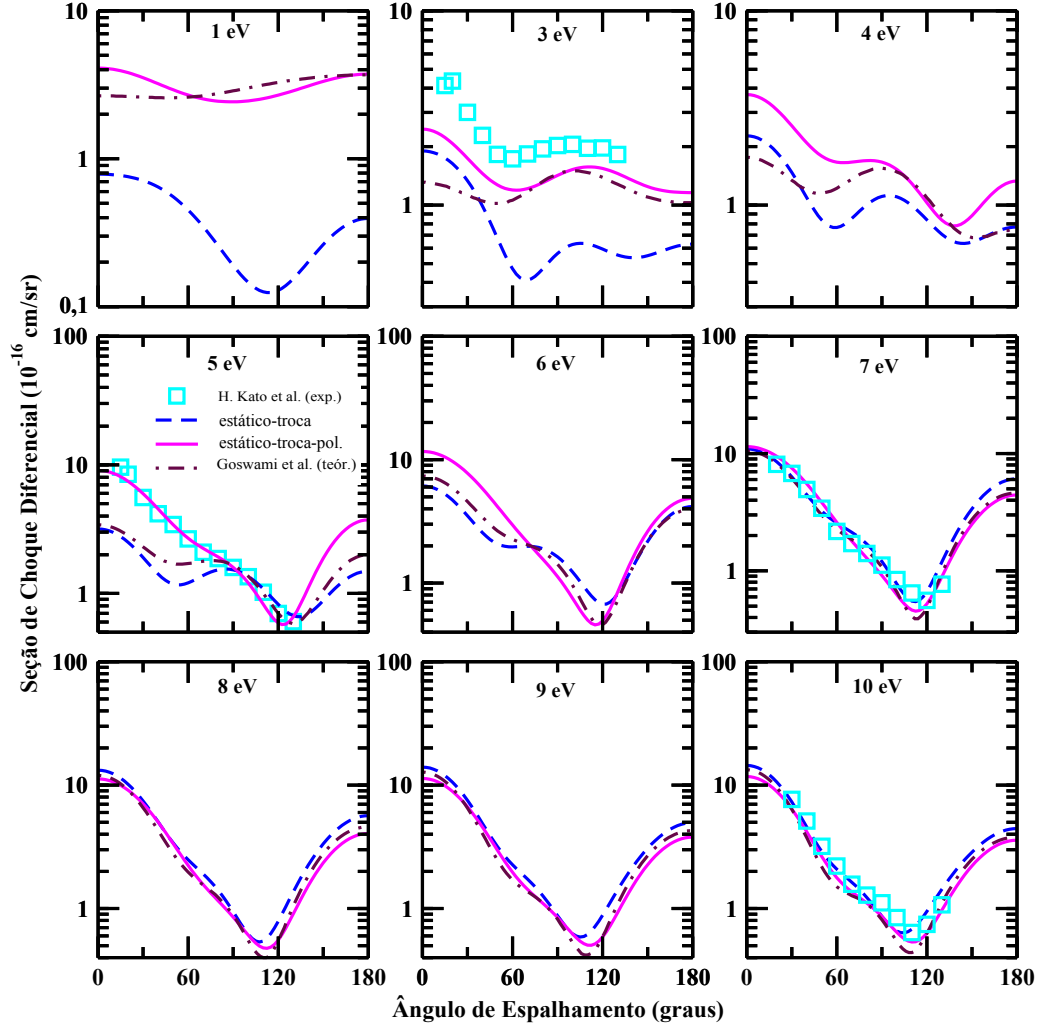


Figura 4.10: Seção de choque diferencial, nas aproximações SE e SEP, comparando com os resultados experimentais disponíveis na literatura de Kato *et al.* [49] e teóricos de Goswami *et al.* [50].

Na figura 4.10, mostramos a seção de choque diferencial nas aproximações SE e SEP, para as energias 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 eV. Comparamos nossos resultados com os resultados teóricos de Goswami *et al.* [50] em todas as energias, e com os resultados experimentais de Kato *et al.* [49], nas energias 3, 5, 7 e 10 eV, onde vemos uma boa concordância em 5, 7 e 10 eV. Dos resultados apresentados por Goswami *et al.* [50], as curvas em 1 e 3 eV tendem à nossa SEP, porém em 4, 5 e 6 eV (a baixos ângulos), vemos

que a seção de choque integral apresentada por Goswami *et al.* [50] tende à nossa SE, o que nos mostra que a polarização empregada pelos autores não foi adequada para descrever o sistema. Olhando o comportamento das curvas na seção de choque diferencial vemos a presença de dois mínimos em 3, 4, 5 e 6 eV, o que indica a presença de um padrão de onda d em nossa seção de choque diferencial.

A fim de entender o comportamento da seção de choque integral em baixas energias, fomos investigar o comportamento da onda s ($l = 0$) e sua respectiva autofase (figura 4.11). Como podemos ver na figura, a autofase da curva com 11160 configurações da simetria A_1 tende ao valor¹ $\delta_0 = \pi/2$. Podemos ver também, na tabela 4.2 que o comprimento de espalhamento será "amplo" e negativo, nesse caso, temos a presença de um estado quase ligado (estado virtual) em nossa seção de choque (ver Apêndice A para maiores detalhes). O comprimento de espalhamento é dado por:

$$\alpha = -\lim_{k \rightarrow 0} \frac{\tan \delta_0(k)}{k}. \quad (4.2)$$

De modo que nesse regime ($l = 0$ e $\delta_0 = \frac{\pi}{2}$), a seção de choque fica

$$\sigma_0 = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \frac{\pi}{2}. \quad (4.3)$$

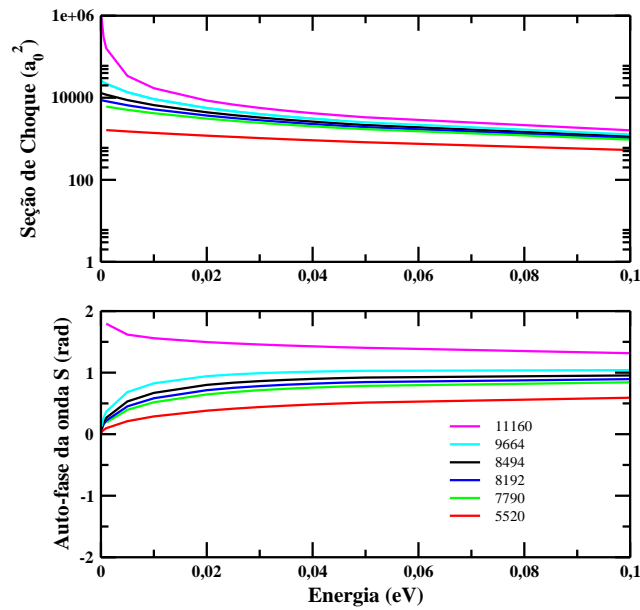
Observamos na equação 4.3 que no limite em que $k \rightarrow 0$ a seção de choque tende a infinito.

O comprimento de espalhamento calculado para o GeF_4 foi de $-45,32a_0$ na base com 9664 configurações. Na tabela 4.2 podemos ver, que a medida que aumentamos esse número de configurações na aproximação SEP, esse estado passa a ser ligado, isso é observado pelo autovalor do Hamiltoniano diagonalizado de $(N + 1)$ -elétrons. Quando o número de configurações é “alto”, o autovalor obtido é negativo, o que caracteriza um estado ligado, como podemos ver na tabela 4.2. Quando o número de configurações é “baixo”, esse autovalor passa a ser positivo.

¹Aqui novamente, estamos em um regime de energias muito baixas, então, apenas $l = 0$ contribui na seção de choque.

Tabela 4.2: Número de configurações por simetria, autovalores e comprimentos de espalhamento

Número de configurações	Autovalor de H	Comprimento de espalhamento $\alpha(a_0)$
9664	-0,038	-45,32
8494	-0,0093	-32,18
8192	+0,00041	-26,48
7790	+0,0097	-22,60
5520	+0,054	-11,48

**Figura 4.11:** Onda-s (superior) e sua respectiva autofase (inferior) para GeF_4 .

Esse comportamento já foi observado por Szmytkowski *et al.* [48], os quais relataram que a simetria A_1 , em energias próximas de zero possui um comportamento típico observado em espalhamento de elétrons por moléculas que possuem momento de dipolo. Mas, como comentado anteriormente, o GeF_4 é uma molécula não polar. Eles relatam que no período de publicação do artigo (1998), muitos exemplos de espalhamento de elétrons por moléculas apolares com comportamento atípicos perto de 0 eV surgiram. Tal comportamento foi então associado a um estado virtual. No trabalho feito por Bjarnason *et*

al. [43] esse aumento acentuado da magnitude foi atribuído pelos autores à dissociação do F^- . Os autores associam esse comportamento à ocupação temporária do elétron pelo orbital antiligante σ^* , o qual pertence à simetria A_1 . Com essa convergência com os resultados disponíveis na literatura e com o comportamento de nossa seção de choque, podemos dizer que o GeF_4 apresenta um estado virtual em regiões próximas a 0 eV.

Molécula 1,2-butadieno

5.1 Introdução

As moléculas 1,2-butadieno e aleno são isômeros do C_4H_6 e C_3H_4 respectivamente, e os estudos que envolvem esses hidrocarbonetos tem várias aplicações, sendo algumas delas em tecnologia de plasmas [2], diagnósticos por radiação [51], entre outras aplicações [53], [78].

O 1,2-butadieno e o aleno possuem estruturas moleculares bastante semelhantes, ambas moléculas tem duas duplas ligações carbono-carbono, o que nos indica a presença de ressonâncias de forma π^* .

Na literatura não há muitos trabalhos envolvendo espalhamento de elétrons para o 1,2-butadieno. Recentemente Szmytkowski *et al.* [54] mediram a seção de choque total para o 1,2-Butadieno e compararam seus resultados com os obtidos para o etileno e aleno, com o intuito de explicar e caracterizar a seção de choque total do 1,2-butadieno. Os autores encontraram uma ressonância na seção de choque total em torno de 2,3 eV.

Para o aleno, a quantidade de trabalhos já é um pouco maior [79–84]. Entre eles enfatizamos o trabalho de Makochekanwa *et al.* [80] e o de Szmytkowski *et al.* [85] que é com os dados de quem vamos comprar a seção de choque integral. Os autores mediram a seção de choque total para alguns hidrocarbonetos com C_3 (aleno, propeno e propano) e

encontraram uma ressonância em torno de 2,3 eV.

Nesse capítulo, vamos mostrar a seção de choque integral para o 1,2-Butadieno, comparando com os resultados experimentais de Szmytkowski *et al.* [54]. Também será mostrada a decomposição por simetria da seção de choque integral do 1,2-butadieno, a fim de investigar a origem das estruturas presentes na seção de choque. Na seção de choque integral temos também a correção de *Born-closure*, assim levamos em conta o efeito do potencial de dipolo para essa molécula. Cálculos de estrutura eletrônica foram realizados a fim de ajudar na caracterização das ressonâncias. Para comparação com o 1,2-butadieno, realizamos cálculos de espalhamento para o aleno, a fim de observar o comportamento da ressonância na troca de um H do aleno por um grupo CH₃.

5.2 Procedimentos Computacionais

Nossos cálculos de espalhamento foram feitos na geometria otimizada do estado fundamental das moléculas. Na otimização da geometria, utilizamos o pacote GAMESS [74], usando o mesmo conjunto de base para ambas, 6-31G(1d), e empregamos a teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2). Na figura 5.1 temos as estruturas geométricas do 1,2-butadieno e do aleno geradas com o programa MacMolPlt [75]. A molécula de 1,2-butadieno possui uma estrutura molecular semelhante ao aleno; o que distingue ambas é a troca de um hidrogênio do aleno por um grupo metil CH₃.

Após a otimização a molécula foi descrita através da aproximação de Hartree-Fock, e foram utilizados pseudopotenciais de BHS [33] para representar os elétrons de caroço dos carbonos e funções gaussianas cartesianas para descrever os elétrons de valência. Para o 1,2-butadieno, empregamos 5 gaussianas do tipo *s*, 5 gaussianas do tipo *p* e 3 gaussianas do tipo *d* (5s5p3d) para descrever os elétrons de valência do carbono, como são mostrados na tabela 5.1. Para o aleno, empregamos 6 gaussianas do tipo *s*, 5 gaussianas do tipo *p* e 2 gaussianas do tipo *d* (6s5p2d) para descrever os elétrons de valência do carbono, como são mostrados na tabela 5.2. As funções do hidrogênio e seus expoentes são mostrados na tabela 5.3. Utilizamos a base 4s/3s, que foi empregada para o 1,2-butadieno e aleno.

Na aproximação estático-troca mais polarização para o 1,2-butadieno, foram em-

Tabela 5.1: Funções gaussianas cartesianas usadas para carbono no 1,2-butadieno.

Tipo	Expoentes carbono
<i>s</i>	12,49628
<i>s</i>	2,470286
<i>s</i>	0,614028
<i>s</i>	0,184028
<i>s</i>	0,039982
<i>p</i>	5,228869
<i>p</i>	1,592058
<i>p</i>	0,568612
<i>p</i>	0,210326
<i>p</i>	0,072250
<i>d</i>	1,794795
<i>d</i>	0,420257
<i>d</i>	0,101114

Tabela 5.2: Funções gaussianas cartesianas usadas para carbono no aleno.

Tipo	Expoentes carbono
<i>s</i>	12,49408
<i>s</i>	2,470291
<i>s</i>	0,614027
<i>s</i>	0,184029
<i>s</i>	0,036799
<i>s</i>	0,013682
<i>p</i>	5,228869
<i>p</i>	1,592058
<i>p</i>	0,568612
<i>p</i>	0,210326
<i>p</i>	0,072250
<i>d</i>	0,603592
<i>d</i>	0,156753

Tabela 5.3: Funções gaussianas cartesianas usadas para o hidrogênio no 1,2-butadieno e aleno.

hidrogênio		
Tipo	Expoentes	Coefficiente
<i>s</i>	13,3615	0,130844
<i>s</i>	2,0133	0,921539
<i>s</i>	0,4538	1,00
<i>s</i>	0,1233	1,00
<i>p</i>	0,75	1,00

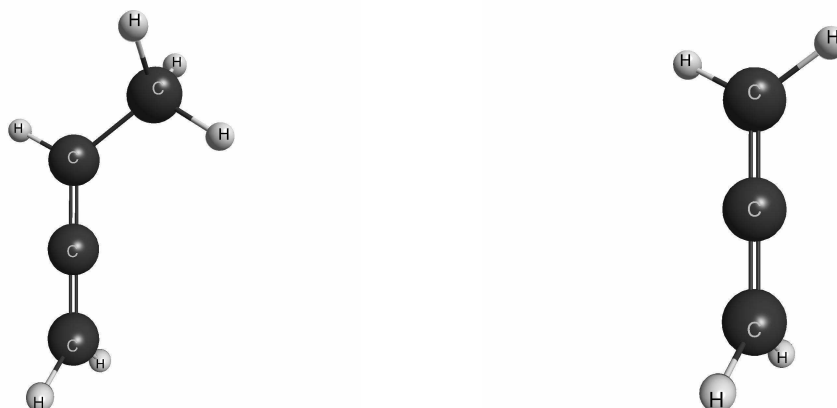


Figura 5.1: Estrutura geométrica das moléculas 1,2-butadieno (à esquerda) e aleno (à direita), podemos observar que ao trocarmos um hidrogênio do aleno por um CH_3 , obtemos o 1,2-butadieno.

pregados orbitais virtuais melhorados (IVOs) [64] considerando 52 orbitais e de partícula e espalhamento para os cálculos. Estes foram feitos separadamente para cada representação irredutível do grupo pontual da molécula, o qual pertence. O 1,2-butadieno pertence ao grupo de simetria C_s , o qual apresenta as simetrias A' e A'' . O número total de configurações foi 15335 (7891 para a A' e 7444 para a A''). Na cálculo estático-troca mais polarização para o aleno também empregamos os IVOs [64], utilizando todas as excitações que preservam a simetria do estado fundamental do alvo e considerando 109 orbitais de partícula e 1 orbital de espalhamento. A molécula de aleno pertence ao grupo D_{2d} , mas os cálculos de espalhamento foram feitos de acordo com C_{2v} , que possui as simetrias A_1 , A_2 , B_1 e B_2 . Para as duas simetrias do 1,2-Butadieno, consideramos excitações singleto, pois essas duas simetrias são ressonantes. Para o aleno, consideramos excitações singleto para as simetrias ressonantes e para as outras simetrias consideramos excitações singleto e tripleto. O motivo de usarmos somente excitações do alvo, com acoplamento de spin do tipo singleto, nas simetrias que possuem ressonâncias π^* é para não supercorrelacionar a posição destas.

Devido ao 1,2-butadieno possuir momento de dipolo (0,40 D), empregamos o procedimento *Born-closure* o qual leva em conta o efeito de longo alcance do potencial, onde

esse, no regime de baixas energias e pequenos ângulos de espalhamento se torna relevante. Na tabela 5.4, temos o valores dos l_{SMC} (ver equação 2.140) usados para cada faixa de energia em nossa SCI.

Tabela 5.4: Valores de l_{SMC} utilizados na correção do dipolo da molécula

l_{SMC}	Faixa de energia (eV)
2	0,5 - 0,6
3	0,7 - 1,2
4	1,3 - 2,5
5	2,6 - 2,9
6	3 - 8

5.3 Resultados e Discussões

As seções de choque integrais calculadas nas aproximações SE e SEP de 0,5 à 8 eV para o 1,2-butadieno e aleno são mostradas na figura 5.2, onde incluímos também o resultado da correção devido ao dipolo da molécula para o 1,2-butadieno apenas na aproximação SEP. Na tabela 5.4 mostramos os valores de momentum angular de corte (l_{SMC}) discutidos na seção 2.9 utilizados na obtenção da amplitude de espalhamento para casos onde há presença de momento de dipolo (equação (2.140)). Usamos pequenos valores ($l_{SMC} = 2, 3, 4$) para energias até 2,5 eV, e valores intermediários ($l_{SMC} = 5, 6$) para energias entre 2,5 eV e 8 eV. Pelo fato do momento de dipolo dessa molécula ser pequeno, o efeito de seu potencial não afeta tão significativamente a magnitude da seção de choque.

A SCI para o 1,2-butadieno foi comparada com os resultados experimentais de Szymkowski *et al.* [54], como podemos ver na figura 5.2. Na curva da aproximação SE (linha segmentada em azul) vemos uma estrutura centrada em 4,3 eV. Ao incluirmos os efeitos de polarização (linha cheia em magenta), a posição dessa estrutura desce em energia, passando a estar centrada em 2,4 eV. Como podemos ver em baixas energias, a seção de choque tem uma magnitude muito abaixo da medida experimentalmente. Isso ocorre devido ao potencial de longo alcance de dipolo (lembrando que a molécula de 1,2-butadieno possui momento de dipolo), pois como já comentado, no SMC a amplitude de

espalhamento é expandida em uma base de funções de L^2 , a qual impossibilita uma boa descrição a baixas energias em potenciais de longo alcance (ver seção 2.9). Ao levarmos em consideração os efeitos de dipolo (linha cheia em verde), a magnitude de nossa seção de choque aumenta um pouco em baixas energias, ficando mais próxima da medida por Szmytkowski *et al.* [54].

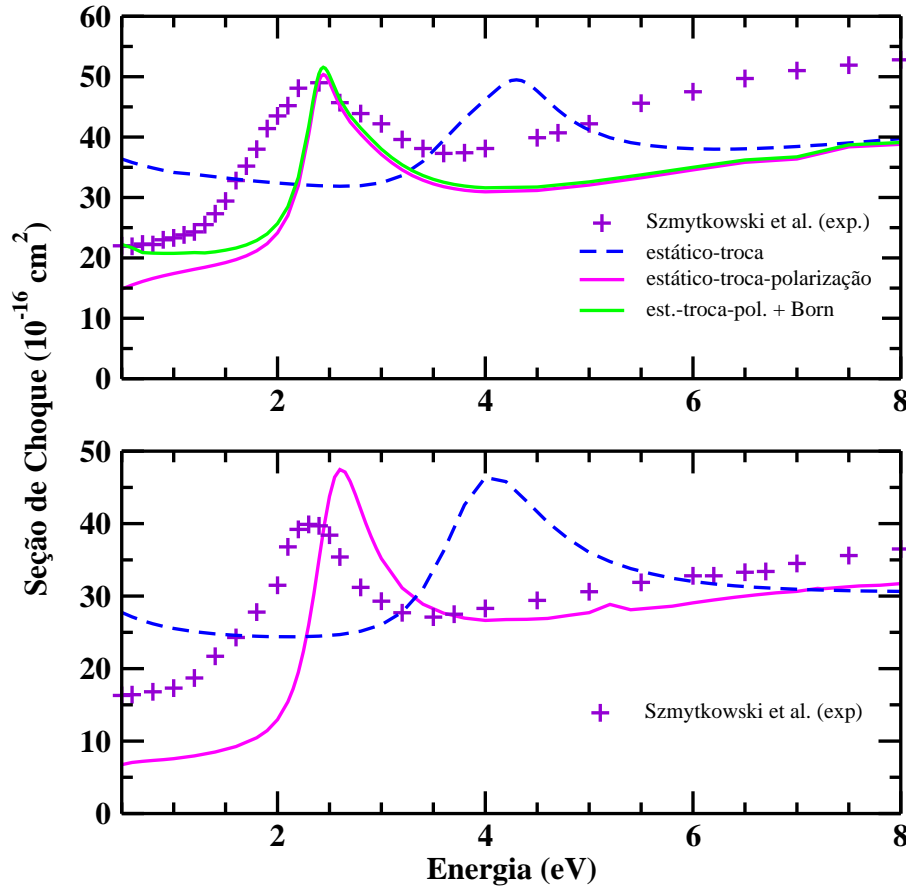


Figura 5.2: Seção de choque integral, nas aproximações SE e SEP, para o 1,2-butadieno (figura superior) ainda temos a inclusão dos efeitos do dipolo (SEP+Born), comparando com os resultados experimentais de Szmytkowski *et al.* [54]. Os resultados do aleno (figura inferior) foram comparados com os resultados experimentais de Szmytkowski *et al.* [85].

Para o aleno, nossos resultados foram comparados com os resultados experimentais de Szmytkowski *et al.* [85]. Os autores encontram uma ressonância centrada em 2,3 eV. Na aproximação SE (linha segmentada em azul), a posição da estrutura está centrada em 4,5 eV e ao incluir os efeitos de polarização (linha cheia em magenta), essa ressonância passa a estar centrada em 2,5 eV. Makochekanwa *et al.* [80]¹ mediram a seção de choque total para o espalhamento de elétrons e pósitrons pelo aleno e propeno. Os autores relataram

¹Não incluímos os dados dessa referência em nossa SCI.

uma estrutura em 2,5 eV na seção de choque, a qual tem um bom acordo com a posição da ressonância encontrada em nossos cálculos para essa molécula.

Na figura 5.3 temos a decomposição por simetria da seção de choque integral para o 1,2-butadieno. Podemos ver na aproximação SE (linha segmentada em azul), uma estrutura centrada em 4 eV na simetria A' e uma segunda estrutura em 4,3 eV na simetria A'' . Essas estruturas são diferentes, porém, se sobrepõem por estarem próximas em escala de energia, formando uma estrutura em 4,3 eV na SCI. Incluindo os efeitos de polarização (linha cheia em magenta) essas estruturas passam estar centradas em 2,6 eV e 2,4 eV, na A' e A'' respectivamente. Como já mencionado, elas se sobrepõem e formam a estrutura presente em 2,4 eV na SCI. Szymtkowski *et al.* [54] relatam que para o 1,2-butadieno a ressonância está centrada em 2,3 eV e comparando com os resultados obtidos em nosso trabalho, temos um bom acordo.

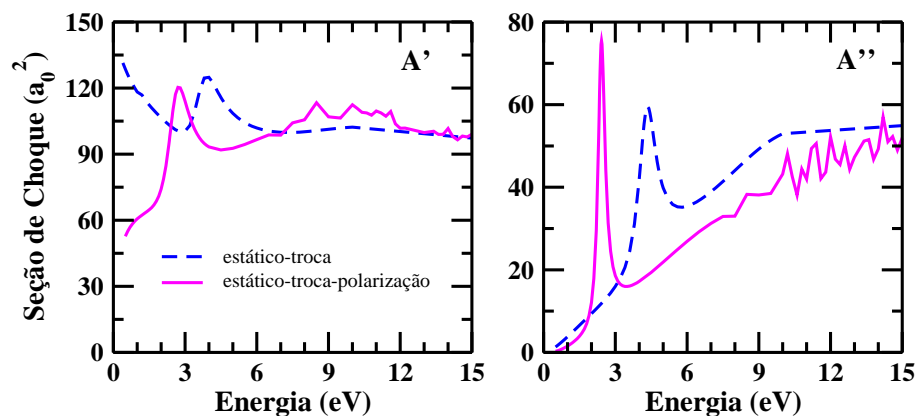
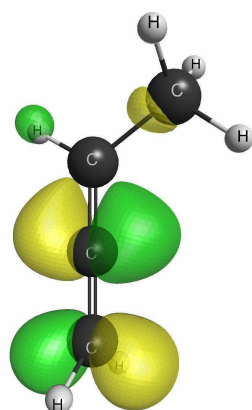
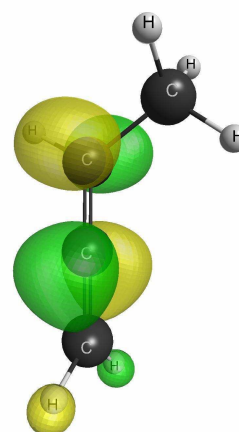
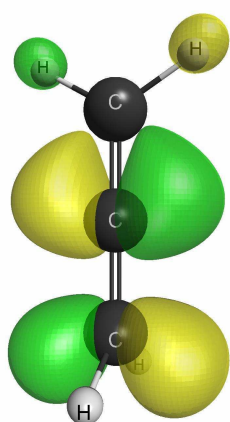
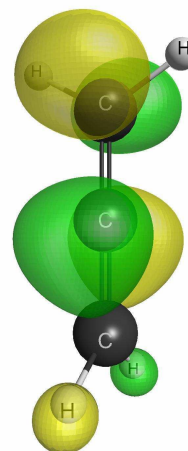


Figura 5.3: Decomposição por simetria 1,2-butadieno nas aproximações estático-troca (linha segmentada) e estático-troca mais polarização (linha cheia).

Utilizando o pacote GAMESS [74], cálculos de estrutura eletrônica foram realizados na aproximação de Hartree-Fock empregando a base 6-31G(1d), com o intuito de obter as representações gráficas dos orbitais, estes responsáveis pela ressonância. Nas figuras 5.4 e 5.5 temos a representação gráfica dos orbitais LUMO e LUMO+1 para o 1,2-butadieno, e LUMO para o aleno.

LUMO(a')LUMO+1(a'')**Figura 5.4:** Representação gráfica dos orbitais LUMO e LUMO+1 para o 1,2-butadieno.LUMO(b_1)LUMO(b_2)**Figura 5.5:** Representação gráfica do orbital LUMO para o aleno.

No 1,2-butadieno, os orbitais LUMO e LUMO+1 correspondem às simetrias A' e A'' respectivamente. Para o aleno devido à degenerescência, enfatizada anteriormente, o orbital LUMO corresponde às simetrias B_1 e B_2 . Como já mencionado, os cálculos para o aleno foram feitos dentro do grupo de simetria C_{2v} , este possui dois planos de reflexão, como podemos ver na figura 5.6.

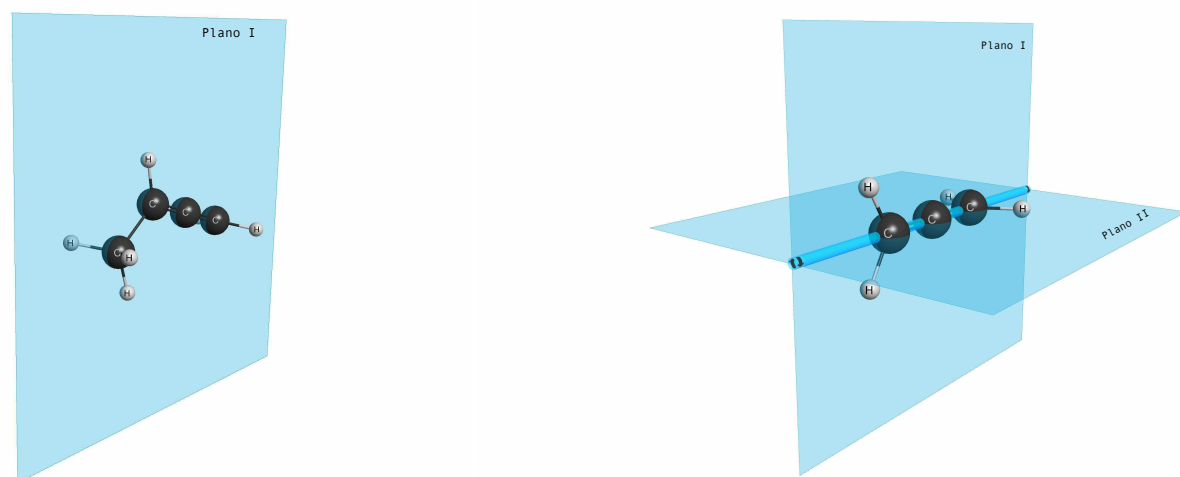


Figura 5.6: Planos de reflexão para a molécula 1,2-butadieno (esquerda) e aleno (direita), devido a seu grupo de simetria a molécula de 1,2-butadieno tem apenas um plano de reflexão, que corresponde a um dos planos de reflexão do aleno, sendo que este tem dois planos devido à sua simetria.

Para o 1,2-butadieno, os cálculos foram feitos dentro do grupo de simetria ao qual a molécula pertence, C_s , e este possui apenas um plano de reflexão. Então, devido aos planos de reflexão presentes no aleno, vemos que o orbital LUMO (figura 5.5) é de caráter π^* , tanto para a simetria B_1 , como para a simetria B_2 . Por outro lado, o plano de reflexão presente no 1,2-butadieno, nos mostra que o orbital LUMO é do tipo " π^* " e o orbital LUMO+1 é do tipo π^* . Porém, devido à semelhança na estrutura molecular do aleno e do 1,2-butadieno ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), podemos atribuir um plano de reflexão imaginário ao 1,2-butadieno (plano II presente no aleno), com isso a componente " π^* " corresponde a uma das componentes da π^* do aleno.

Na figura 5.7 temos a comparação da seção de choque integral do 1,2-butadieno

e aleno, para os resultados calculados e para os resultados medidos por [54, 85]. As posições das ressonâncias π^* , como comentado anteriormente, estão em 2,4 eV e 2,5 eV, para o 1,2-butadieno e aleno respectivamente, na medida experimental essas ressonâncias estão em mesma posição em energia (2,3 eV). Lembrando ao leitor que o 1,2-butadieno possui duas ressonâncias distintas, e elas se sobrepõem formando a estrutura em 2,4 eV que vemos na SCI.

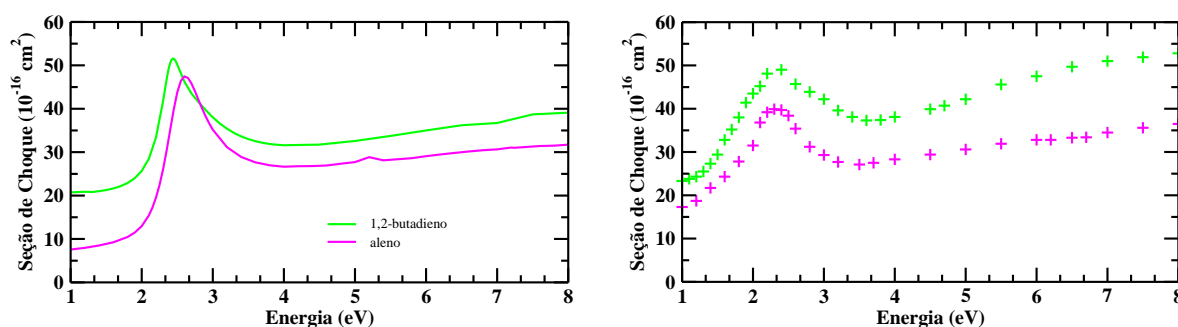


Figura 5.7: Comparação das seções de choque integral do 1,2-butadieno na aproximação SEP incluindo os efeitos de dipolo (linha cheia verde) com o aleno (linha cheia magenta), na figura da esquerda temos os resultados calculados e na figura da direita temos os resultados experimentais de Szmytkowski *et al.* [54, 85].

A substituição do hidrogênio pelo grupo metil não parece mudar o formato da curva e as posições das ressonâncias das duas moléculas também estão bem próximas na escala de energia. Porém, a magnitude da seção de choque do 1,2-butadieno é superior a do aleno. Szmytkowski *et al.* [54] atribuem esse comportamento ao “aumento molecular” do alvo (substituição do H por CH₃). Os autores comparam a seção de choque total do 1,2-butadieno com as das moléculas de etileno e aleno, as quais possuem estruturas muito semelhantes, e observam que para a molécula de tamanho molecular menor a magnitude de sua SCI é menor quando comparada com a magnitude da SCI da molécula que possui maior tamanho molecular. Por trabalhos presentes na literatura referentes ao aleno [79, 80, 85], esse sistema pode ser melhor entendido, onde por exemplo, podemos ter certeza da natureza de suas ressonâncias. Já para o 1,2-butadieno os trabalhos são bem escassos. Assim comparando as duas curvas e com base nos resultados da literatura do aleno, atribuímos a natureza das ressonâncias do 1,2-butadieno como sendo π^* , como observada no aleno.

Vamos utilizar novamente uma lei de escala, que foi proposta por Staley *et al.* [86], a fim de encontrar uma estimativa para a posição das ressonâncias π^* , por meio do Teorema de Koopmans:

$$\text{VAE} = 0,64795 \text{VOE} - 1,4298. \quad (5.1)$$

sendo VAE e VOE dados em eV. A energia do LUMO (VOE) foi obtida otimizando a geometria da molécula (utilizamos o mesmo método para o 1,2-butadieno e aleno) no estado fundamental em um cálculo MP2, utilizando a base 6-31G(1d), e depois as energias foram obtidas via método de Hartree-Fock utilizando o mesmo conjunto de base. O orbital LUMO do 1,2-butadieno pertence à simetria A' , nessa simetria encontramos uma ressonância em torno de 2,6 eV e com a relação empírica de escala a posição da ressonância que calculamos para essa simetria foi 1,70 eV. Para a simetria A'' , encontramos uma ressonância em 2,4 eV, no cálculo utilizando a relação empírica a posição da ressonância calculada foi 1,78 eV. Para o aleno (este possui dupla degenerescência), a ressonância está localizada na simetria B_1 (B_2) em 2,5 eV, e no cálculo via lei de escala, ela está em 1,64 eV. Vemos um acordo razoável entre os valores obtidos via SMCPP e via lei de escala.

CAPÍTULO 6

Conclusões

Apresentamos os resultados das seções de choque elástica para as moléculas de tetracloreto de carbono, tetrafluoreto de silício, tetrafluoreto de germânio, e 1,2-butadieno. Cada molécula alvo foi tratada dentro da aproximação de núcleos fixos, e os cálculos de espalhamento foram feitos utilizando o método multicanal de Schwinger implementado com pseudopotenciais (SMCPP), dentro da aproximação estático-troca e estático-troca mais polarização.

Para o CCl_4 , encontramos duas ressonâncias de caráter σ^* ao longo da seção de choque. No cálculo realizado na aproximação SEP elas estão posicionadas em 0.75 eV e 8 eV. A primeira ressonância é mais fina, o que leva-nos a concluir que o tempo de vida dessa ressonância foi maior que o da segunda, a qual é mais larga. Ao observarmos a decomposição por simetria da SCI, vemos que temos uma tripla degenerescência da ressonância em mais baixa energia e uma dupla degenerescência da estrutura em mais alta energia. Ainda no gráfico da decomposição por simetria, encontramos a presença de uma estrutura em nossa conta na aproximação estático-troca que não aparece quando incluímos os efeitos de polarização. De modo a investigar o que aconteceu com esse estrutura, nós diagonalizamos o Hamiltoniano de $(N + 1)$ -elétrons construído pelo subespaço de configurações da simetria A_1 , e obtivemos o autovalor de -0,46 eV, o que nos indica que essa ressonância virou um estado ligado ao incluirmos os efeitos de polarização. As seções

de choques diferenciais foram comparadas com os resultados de Limão-Vieira *et al.* [35], onde encontramos uma boa concordância.

Para o SiF_4 encontramos uma estrutura em torno de 8,5 eV. Ao observarmos a decomposição por simetria, vemos que essa é triplamente degenerada, oriunda da simetria T_2 . Calculamos a autofase da onda s ($l = 0$) e encontramos a presença de um mínimo de Ramsauer-Townsend em aproximadamente 0,45 eV. As seções de choque diferenciais foram comparadas com os resultados experimentais de Kato *et al.* [47], onde observamos uma boa concordância a partir de 6 eV.

No GeF_4 encontramos a presença de uma estrutura em torno de 6 eV, a qual também é triplamente degenerada, presente na simetria T_2 . Com o cálculo da sua autofase obtemos o valor de $-45,32 a_0$ para o comprimento de espalhamento, concluimos portanto que se trata de um estado virtual. As nossas seções de choque diferenciais foram comparadas com os resultados experimentais de Kato *et al.* [49], e tivemos um bom acordo com os resultados apresentados pelos autores em todas as energias comparadas.

Comparando as seções de choque obtidas para o CCl_4 com as obtidas para o SiF_4 e GeF_4 , vemos que a molécula com cloro possui ressonância em mais baixa energia do que com as moléculas flúor, isso porque as moléculas com cloro tem maior facilidade na formação de ressonâncias do que as que contém flúor, por conta da eletroafinidade do cloro (349 KJ/mol) ser maior que a eletroafinidade do flúor (328 KJ/mol).

Para o 1,2-butadieno encontramos uma ressonância π^* e outra " π^* ", devido a presença de duas duplas ligações $\text{C}=\text{C}$. A seção de choque integral é comparada com a do aleno, mostrando assim que apesar do metil CH_3 a posição de suas ressonâncias estão em posições muito próximas na escala de energia, a diferença notável é na magnitude das mesmas. Não há muitos resultados na literatura disponíveis para o 1,2-butadieno, mas, pela grande semelhança da SCI com a do aleno, podemos concluir que as ressonâncias que vemos na SCI do 1,2-butadieno, advém de orbitais desocupados π^* .

De maneira geral, nossos resultados para todas as moléculas tratadas nessa dissertação, concordam com os resultados disponíveis na literatura, o que nos mostra a eficiência do método aqui empregado (SMCPP).

Apêndice A

Nesse apêndice iremos obter a amplitude de espalhamento via método das ondas parciais e obter uma expressão para o desvio de fase, para assim discutir o caso do espalhamento por um potencial esférico e obter a condição para que haja um estado virtual. Aqui não iremos mostrar muitos detalhes dos cálculos, mas para maiores informações dos cálculos mostrados aqui o leitor pode consultar a referência [22].

Como vimos no capítulo 2, o Hamiltoniano de uma partícula livre que interage com um potencial V é escrito como

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}). \quad (1)$$

A solução da equação de Schrödinger independente do tempo nos dá os estados estacionários do espalhamento da partícula. A solução da equação de Schrödinger deve satisfazer a seguinte condição de contorno

$$\psi(\mathbf{r}) \rightarrow A \left\{ e^{ikz} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right\}. \quad (2)$$

Agora, quando a partícula sofre ação de um potencial central $V(r)$, a equação de Schrödinger pode ser separável em coordenadas esféricas [22]. Vamos utilizar uma nova base $\{R_l, Y_l^m\}$, sendo R_l a função radial e Y_l^m são harmônicos esféricos. Aqui, os autoestados são comuns para H, L^2, L_z , então o operador de momento angular L^2 é uma constante de movimento, possuindo autofunções comuns com as componentes de \mathbf{L} e L_z . Formalmente,

$$L^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (3)$$

$$L_z Y_l^m(\theta, \phi) = m Y_l^m(\theta, \phi). \quad (4)$$

Aqui l é o número quântico de momento angular e m é o número quântico magnético. Podemos então expandir a função de onda de espalhamento em ondas parciais, devido aos operadores H, L^2, L_z comutarem. Então

$$\psi(k, \mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} C_{lm}(k) R_l(k, r) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (5)$$

em que C_{lm} são coeficientes da expansão. Substituindo a equação 5 na equação de Schrö-

dingier temos

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] u_l(k, r) = 0, \quad (6)$$

em que k é chamada energia do sistema, $\frac{l(l+1)}{r^2}$ é o termo de barreira de potencial, $u_l(k, r) = rR_l(k, r)$ é uma função auxiliar e U é o potencial reduzido $U = 2V(r)$. Aplicando as devidas condições de contorno para que a solução da equação satisfaça a condição assintótica e comparando com a equação 2 obtemos uma expressão para a amplitude de espalhamento via método das ondas parciais dada por

$$f_k(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{(2l+1)}{k} e^{i\delta_l} \sin \delta_l P_l(\cos \theta), \quad (7)$$

sendo δ_l o deslocamento de fase e $P_l(\cos \theta)$ polinômio de Legendre. Sabemos que pela amplitude de espalhamento podemos obter uma expressão para a seção de choque integral, que é dada por

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (8)$$

Está é uma expressão da seção de choque integral via método das ondas parciais. Ela depende da energia k e do deslocamento de fase δ_l .

Vamos encontrar agora uma expressão para o deslocamento de fase a partir da equação de Schrödinger. Se o termo de potencial tende a zero em $r > a$ podemos dividir o domínio de r em uma região interna ($r < a$) e uma região externa ($r > a$), e a continuidade da função R_l e sua derivada em $r = a$ são as condições de contorno nessa região, e também, de maneira equivalente, a sua derivada logarítmica pode ser contínua em $r = a$. Uma possível solução na região $r > a$ pode ser escrita como

$$R_l(k, r) = A_l(k) [j_l(kr) - \tan \delta_l n_l(kr)], \quad (9)$$

onde A_l é uma constante que independe de r . A derivada logarítmica de $R_l(k, r)$ é definida

como:

$$\gamma_l = \left[R_l^{-1} \left(\frac{dR_l}{dr} \right) \right]_{r=a}, \quad (10)$$

o valor da derivada logarítmica no interior da solução em $r = a$ pode ser

$$\gamma_l(k) = \frac{k [j'_l(ka) - \tan \delta_l(k) n'_l(ka)]}{j_l(ka) - \tan \delta_l(k) n_l(ka)}, \quad (11)$$

onde j_l e n_l são as funções esféricas de Bessel e Neumann respectivamente, e j'_l e n'_l são as derivadas dessas funções. Podemos obter uma expressão para o desvio de fase da equação, dada por

$$\tan \delta_l = \frac{k j'_l(ka) - \gamma_l(k) j_l(ka)}{k n'_l(ka) - \gamma_l(k) n_l(ka)}. \quad (12)$$

A autofase é o deslocamento de fase entre a onda plana e a onda esférica. Por meio dela podemos obter informações sobre o sistema estudado (como por exemplo, mínimo de Ramsauer-Townsend, presença de estado virtual, ressonâncias de forma). Para o caso de um potencial esférico

$$V(r) = \begin{cases} -V_0 & , \quad r < a \\ 0 & , \quad r > a \end{cases} \quad (13)$$

temos que a equação de Schrödinger nesse caso é dada por

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \kappa^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(k, r) = 0, \quad r < a \quad (14)$$

e

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(k, r) = 0, \quad r > a \quad (15)$$

onde $\kappa^2 = k^2 + U_0$, $U_0 = 2V_0$ e $K^2 = 2E$. Em termos da função radial temos

$$R_l(r) = c_l j_l(\kappa r), \quad r < a \quad (16)$$

e

$$R_l(r) = j_l(kr) - \tan \delta_l(k) n_l(kr), \quad r > a \quad (17)$$

Então, nesse caso, $\gamma_l(k)$ dado na equação 6 é escrito como

$$\gamma_l(k) = \gamma_l(\kappa a) = \frac{j'_l(\kappa a)}{j_l(\kappa a)} \quad (18)$$

e o deslocamento de fase $\delta_l(k)$ é dado por

$$\tan \delta_l(k) = \frac{k[j'_l(ka) - \gamma(\kappa a)j_l(ka)]}{n'_l(ka) - \gamma_l(\kappa a)n_l(ka)}. \quad (19)$$

Em $l = 0$ o deslocamento de fase é dado por

$$\tan \delta_0(k) = \frac{k \tan \kappa a - \kappa \tan ka}{\kappa + k \tan ka \tan \kappa a} \quad (20)$$

e ainda podemos reescrever a equação acima como

$$\delta_0(k) = -ka + \arctan \frac{k}{\kappa} \tan a. \quad (21)$$

Quando $ka \ll 1$ (em baixas energias), podemos assumir que o potencial é fraco, logo $U_0 a^2 \ll 1$. Nesse caso temos da equação $\kappa_0 = \sqrt{k^2 + U_0}$ que $\kappa a \ll 1$. Consequentemente, se exigirmos que $\delta \rightarrow 0$ quando $U_0 \rightarrow 0$, concluímos da equação 21 que $\delta \rightarrow 0$ como $k \rightarrow 0$. Para finitos valores de k de modo que $ka \ll 1$ temos que

$$\delta_0(k) \sim \frac{1}{\kappa a} \tan \kappa a - 1. \quad (22)$$

Agora vamos definir o comprimento de espalhamento α , dado por

$$\alpha = -\lim_{k \rightarrow \infty} \frac{\tan \delta_0(k)}{k}. \quad (23)$$

α tem uma interpretação geométrica, a qual podemos ver na figura 1.

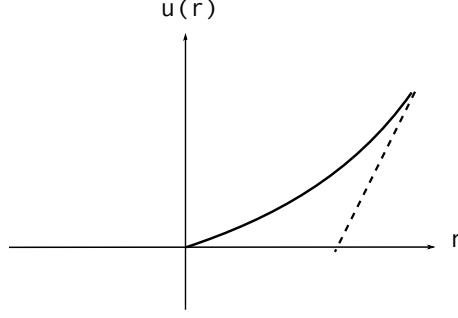


Figura 1: Interpretação geométrica para o comprimento de espalhamento.

O comprimento de espalhamento é a interseção da assíntota de $u^0(r)$ com o eixo r . Ainda no regime de baixas energias, o comprimento de espalhamento dado na equação 23 é dado por

$$\alpha = \left[1 - \frac{\tan \lambda_0 a}{\lambda_0 a} \right] a \quad (24)$$

onde $\lambda = \sqrt{U_0}$. Quando $\lambda_0 a \ll 1$ para uma interação fraca, α é negativo, e neste caso a seção de choque da onda s é finita e dada por

$$\sigma_0 = 4\pi\alpha^2. \quad (25)$$

Aumentando a força do acoplamento U_0 a quantidade κa aumenta de zero à $\frac{\pi}{2}$, e δ_0 também cresce de zero à $\frac{\pi}{2}$. Em energia zero, temos que $\kappa a = \lambda_0 a$ sendo que $\lambda_0 a = \frac{\pi}{2}$, e neste caso, temos que

$$\lim_{k \rightarrow 0} \delta_0(k) = \frac{\pi}{2}. \quad (26)$$

Nesse regime o comprimento de espalhamento torna-se infinito e a seção de choque da onda s diverge com k^{-2} em $k = 0$, isto é uma "ressonância em energia zero". Este comportamento está diretamente relacionado com a existência de um estado ligado na onda s no poço de potencial. Então, se houver a presença de um estado ligado em uma

energia $E_0 < 0$, a função de onda em $r > a$ tem a forma:

$$u_0(r) = Ne^{-k_0 r}, \quad r > a \quad (27)$$

onde N é uma constante de normalização e $k_0^2 = 2E_0$. Vamos impor a condição de continuidade da função e de sua derivada em $r = a$, de forma que obtemos

$$\kappa_0 a \cot \kappa_0 a = -k_0 a \quad (28)$$

sendo $\kappa_0 = \sqrt{U_0 - k_0^2}$. Quando a interação é fraca $\lambda_0 a < \frac{1}{2}\pi$ a equação 28 não pode ser satisfeita, logo não temos estados ligados na onda s . Neste caso podemos ver que δ_0 tende a zero como $k \rightarrow 0$, enquanto α permanece finito e negativo. Agora se

$$\frac{1}{2}\pi < \lambda_0 a < \frac{3}{2}\pi \quad (29)$$

a equação 28 pode ser satisfeita apenas por um valor de k_0 de modo que o potencial suporta uma onda s no estado ligado. O valor crítico de $\lambda_0 a = \frac{\pi}{2}$, quando $\delta_0(k=0) = \frac{\pi}{2}$ e $\alpha \rightarrow \infty$, tendo assim uma transição entre regimes (um regime no qual a onda s do estado ligado não pode ser suportada e um regime no qual a onda s do estado ligado é suportada), nesse caso usualmente dizemos que temos um estado virtual.

Referências Bibliográficas

- [1] HUO, W. M. e KIM, Y-K. Electron collision cross-section data for plasma modeling. *IEEE Transactions on Plasma Science*, v. 27: p. 1225, 1999.
- [2] CHRISTOPHOROU, L. G. e OLTHOFF, J. K. Electron interactions with plasma processing gases: Present status and future needs. *Applied Surface Science*, v. 192: p. 309, 2002.
- [3] WINSTEAD, C. e MCKOY, V. Electron-molecule collisions in low-temperature plasmas: The role of theory. *Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 43: p. 111, 2000.
- [4] STARIKOVSKAIA, S. M. Plasma assisted ignition and combustion. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 39: p. 265, 2006.
- [5] WAN, H.; MOORE, J. H. e TOSSELL, J. A. Electron scattering cross sections and negative ion states of silane and halide derivatives of silane. *The Journal of Chemical Physics*, v. 91: p. 7340, 1989.
- [6] GARSCADDEN, A. Collision processes relevant to low-temperature plasmas. *Z. Physik D: Atoms, Molecules and Clusters*, v. 24: p. 97, 1992.
- [7] BOUDAÏFFA, B.; CLOUTIER, P.; HUNTING, D.; HUELS, M. A. e SANCHE, L.

- Resonant formation of DNA strand breaks by low-energy. *Science*, v. 287: p. 1658, 2000.
- [8] ANTIC, D.; PARENTEAU, L.; LEPAGE, M. e SANCHE, L. Low-energy electron damage to condensed-phase deoxyribose analogues investigated by electron stimulated desorption of H^- and electron energy loss spectroscopy. *The journal of physical chemistry B*, v. 103: p. 6611, 1999.
- [9] PAN, X.; CLOUTIER, P.; HUNTING, D. e SANCHE, L. Dissociative electron attachment to DNA. *Physical Review Letters*, v. 90: art. 208102, 2003.
- [10] WINSTEAD, C.; MCKOY, V. e SANCHEZ, S. d'A. Interaction of low-energy electrons with the pyrimidine bases and nucleosides of DNA. *The Journal of Chemical Physics*, v. 127: art. 085105, 2007.
- [11] WINSTEAD, C. e MCKOY, V. Low-energy electron scattering by pyrazine. *Physical Review A*, v. 76: art. 012712, 2007.
- [12] MCKOY, V. e WINSTEAD, C. Interactions of slow electrons with biomolecules. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 88: art. 012072, 2007.
- [13] MCKOY, V. e WINSTEAD, C. Electron collisions with biomolecules. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 115: art. 012020, 2008.
- [14] HANEL, G.; GSTIR, B. DENIFL, S; SCHEIER, P.; PROBST, M.; FARIZON, B.; ILLENBERG, E. e MÄRK, T. D. Electron attachment to uracil: Effective destruction at subexcitation energies. *Physical Review Letters*, v. 90: art. 188104, 2003.
- [15] PTASINSKA, S.; CINGEL, M.; MATEJCIK, S.; SCHEIER, P. e MÄRK, T. D. Electron attachment to the DNA bases thymine and cytosine. *Chemical Physics Letters*, v. 337: p. 74, 2003.
- [16] SCHEER, A. M.; AFLATOONI, K.; GALLUP, G. A. e BURROW, P. D. Bond Breaking and Temporary Anion States in Uracil and Halouracils: Implications for the DNA Bases. *Physical Review Letters*, v. 92: art. 068102, 2004.

- [17] ABDOUL-CARIME, H.; GOHLKE, S. e ILLENBERG, E. Site-specific dissociation of DNA bases by Slow Electrons at Early Stages of Irradiation. *Physical Review Letters*, v. 92: art. 168103, 2004.
- [18] SCHULZ, G. J. Resonances in electron impact on diatomic molecules. *Reviews of Modern Physics*, v. 45: p. 423, 1973.
- [19] VARELLA, M. T. do N. O método multicanal de Schwinger aplicado ao espalhamento de elétrons I: Aspectos formais. *Revista Physicae*, v. 1: p. 45, 2000.
- [20] ANUSIEWICZ, I.; SOBCZYK, M.; BERDYS-KOCHANSKA, J.; SKURSKI, P. e SIMONS, J. A Theoretical model for indirect dissociative electron attachment. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 109: p. 484, 2005.
- [21] BETTEGA, M. H. F. Tese de Doutorado: Espalhamento de Elétrons por Moléculas através de Pseudopotenciais *Local Density*, Universidade Estadual de Campinas, 1993.
- [22] JOACHAIN, C. J. **Quantum Collision Theory**. 1ª edição, Amsterdam: North-Holland Physics Publishing, 1975.
- [23] SZABO, A. e OSTLUND, N. S. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory**. 1ª edição, Mineola: Dover Publications, 1996.
- [24] ROOHTAAN, C. C. J. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Review of Modern Physics*, v. 23: p. 69, 1951.
- [25] TENNYSON, J. Electron-molecule collision calculations using the R-matrix method. *Physics Reports*, v. 491: p. 29, 2010.
- [26] KAUR, S. e BALUJA, K. L. Electron-impact study of formaldehyde using the R-matrix method. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 38: p. 3917, 2005.

- [27] SCHNEIDER, B. I.; RESCIGNO, T. N. Complex Kohn variational method: Application to low-energy electron-molecule collisions. *Physical Review A*, v. 37: p. 3749, 1988.
- [28] LEE, M. T; BRESCANSIN, L. M.; MACHADO, L.E. Elastic scattering of electrons by GeH₄ in the low- and intermediate-energy range. *Physical Review A*, v. 59: p. 1208, 1999.
- [29] GIANTURCO, F. A.; LUCCHESI, R. R. One-electron resonances and computed cross sections in electron scattering from the benzene molecule. *The Journal of Chemical Physics*, v. 108: p. 6144, 1998.
- [30] TAKATSUKA, K. e MCKOY, V. Extension of the schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. *Physical Review A*, v. 24: p. 2473, 1981.
- [31] TAKATSUKA, K. e MCKOY, V. Theory of electronically inelastic scattering of electrons by molecules. *Physical Review A*, v. 30: p. 1734, 1984.
- [32] LIMA, M. A. P.; BRESCANSIN, A. J. R.; WINSTEAD, C. e MCKOY, V. Applications of the schwinger multichannel method to electron-molecule collisions. *Physical Review A*, v. 41: p. 327, 1990.
- [33] BACHELET, G. B.; HAMANN, D. R. e SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review B*, v. 26: p. 4199, 1982.
- [34] BETTEGA, M. H. F.; FERREIRA, L. G. e LIMA, M. A. P. Transferability of local-density norm-conserving pseudopotentials to electron-molecule-collision calculations. *Physical Review A*, v. 47: p. 1111, 1993.
- [35] LIMÃO-VIEIRA, P.; HORIE, M.; KATO, H.; BLANCO, F.; GARCIA, G.; BUCKMAN, S. J. e TANAKA, H. Differential elastic electron scattering cross section for CCl₄ by 1.5-100 eV energy electron impact. *The Journal of Chemical Physics*, v. 135: p. 234309, 2011.

- [36] BURROW, P. D.; MODELLI, A.; CHIU, N. S. e JORDAN, K. D. Temporary negative ions in the chloromethanes CHCl_2F and CCl_2F_2 : Characterization of the σ^* orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, v. 77: p. 2699, 1982.
- [37] CHU, S. C. e BURROW, P. D. Dissociative attachment of electrons in the chloromethanes. *Chemical Physics Letter*, v. 172: p. 17, 1990.
- [38] JONES, R. K. Absolute total cross sections for the scattering of low energy electrons by CCl_4 , CCl_3F , CCl_2F_2 , CClF_3 , and CF_4 . *The Journal Chemical Physics*, v. 84: p. 813, 1986.
- [39] SZMYTKOWSKI, C.; KRYSTOFOWICZ, A. M.; JANICKI, P. e ROSENTHAL, L. Electron scattering from CF_4 and CCl_4 . Total cross section measurements. *Chemical Physical Letters*, v. 199: p. 191, 1992.
- [40] HAMADA, A. e SUEOKA, O. Total cross-section measurements for positrons and electrons colliding with molecules: CCl_4 . *Applied Surface Science*, v. 85: p. 64, 1995.
- [41] TOSSELL, J. A. e DAVENPORT, J. W. MS- $X\alpha$ calculation of the elastic electron scattering cross sections and x-ray absorption spectra of CX_4 and SiX_4 ($\text{X}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$). *The Journal of Chemical Physics*, v. 80: p. 813, 1984.
- [42] CURIK, R.; GIANTURCO, F. A. e SANNA, N. Electron and positron scattering from halogenated methanes: a comparison of elastic cross section. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 33: p. 615, 2000.
- [43] BJARNASON, E. H.; ÓMARSSON, F. H.; HOSHINO, M.; TANAKA, H.; BRUNGER, M. J.; LIMÃO-VIERA, P. e INGÓLFSSON, O. Negative ion formation through dissociative electron attachment to the group IV tetrafluorides: Carbon tetrafluoride, silicon tetrafluoride and germanium tetrafluoride. *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 339: p. 45, 2013.
- [44] HUNTER, S. R.; CARTER, J. G. e CHRISTOPHOROU, L. G. Electron attachment

- and ionization coefficients and electron drift velocities in BF_3 and SiF_4 . *Journal Applied Physics*, v.65: p. 1858, 1989.
- [45] KARWASZ, G. P.; BRUSA, R. S.; PIAZZA, A.; ZECCA, A.; MOŹEJKO, P; KASPERSKI, G. e SZMYTKOWSKI, C. Total cross section measurements for electron scattering on silicon tetrafluoride. *Chemical Physics Letters*, v. 284: p. 128, 1998.
- [46] CURIK, R.; GIANTURCO, F. A. e SANNA, N. The close-coupling-single center-expansion (CG-SCE) model for electron scattering from polyatomic targets. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 84: p. 565, 2001.
- [47] KATO, H.; ANZAI, K.; ISHIHARA, T.; HOSHINO, M.; BLANCO, F.; GARCÍA, G.; LIMÃO-VIERA, P.; BRUNGER, M. J.; BUCKMAN, S. J. e TANAKA, H. A study of electron interactions with silicon tetrafluoride: elastic scattering and vibrational excitation cross sections. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 45: art. 095204, 2012.
- [48] SMYTKOWSKI, C.; MOŹEJKO, P. e KASPERSKI, G. Experimental absolute total cross sections for low-energy electron collisions with tetrahedral compounds of germanium: GeF_4 . *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 31: p. 39117, 1998.
- [49] KATO, H.; SUGA, A.; HOSHINO, M.; BLANCO, F.; GARCÍA, G.; LIMÃO-VIEIRA, P.; BRUNGER, M. J. e TANAKA, H. Elastic cross sections for electron scattering from GeF_4 : Predominance of atomic-F in the high-energy collisions dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, v. 136: p. 134313, 2012.
- [50] GOSWAMI, B.; NAGHMA, R. e ANTONY, B. Electron scattering from germanium tetrafluoride. *Royal Society Chemistry Advances*, v. 4: p. 63817, 2014.
- [51] SANCHE, L. Low energy electron-driven damage in biomolecules. *The European Physical Journal D*, v. 35: p. 367, 2005.
- [52] CHRISTOPHOROU, L. G e OLTHOFF, J. K. **Fundamental Electron Interactions with Plasma Processing Gases**. New York: Kluwer, 2004.

- [53] FIELD, D. . Astronomy and astrobiology. *Europhysics News*, v. 36: p. 51, 2005.
- [54] SZMYTKOWSKI, C.; MOŻEJKO, P.; ZAWADZKI, M. e PTASIŃSKA-DENGA, E. Scattering of electrons by a 1,2-butadiene (C_4H_6) molecule: measurements and calculations. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 48: art. 025201, 2015.
- [55] LEVINE, I. **Physical Chemistry**. 5^a edição, New York: McGraw-Hill Inc., 2001.
- [56] BOYS, S. F. Electronic wave functions. I.A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proceedings of Royal Society A*, v. 200: p. 542, 1950.
- [57] BOYS, S. F. The integral formulae for the variational solution of the molecular many-electron wave equation in terms of Gaussian functions with direct electronic correlation. *Proceedings of the Royal Society A*, v. 258: p. 402, 1960.
- [58] LIPPMANN, B. A. e SCHWINGER, J. Variational principles for scattering processes I. *Physical Review*, v. 79: p. 469, 1950.
- [59] www.fisica.ufpr.br/bettega/ acessado em 14 de dezembro de 2015.
- [60] SCHWINGER, J. A variational principle for scattering problems. *Physical Review*, v. 72: p.742, 1947.
- [61] GELTMAN, S. **Topics in Atomic Collision Theory**. 1^a edição, New York: Academic Press, 1969.
- [62] LIMA, M. A. P. e MCKOY, V. Aspects of the Schwinger multichannel variational formulation. *Physical Review A*, v. 38: p. 501, 1988.
- [63] SAKURAI, J. J. **Modern Quantum Mechanics**. 2^a edição, Boston: Addison-Wesley Publishing Company, 1995.
- [64] HUNT, W. J. e GODDARD III, W. A. Excited States of H_2O using improved virtual orbitals. *Chemical Physics Letters*, v. 3: p. 414, 1969.

- [65] BAUSCHLICHER, C. W. The construction of modified virtual orbitals (MVO's) wich are suited for configuration interaction calculations. *Journal of Chemical Physics*, v. 72: p. 880, 1980.
- [66] FERNANDES, R. da C. . Tese de Doutorado: Aprimorando a representação do alvo no método de multicanal de schwinger para o espalhamento de elétrons por moléculas *Local Density*, Universidade Estadual de Campinas, 2004.).
- [67] BETTEGA, M. H. F.; NATALENSE, A. P. P.; LIMA, M. A. P. e FERREIRA, L. G. Note on the generation of gaussian bases for pseudopotential calculations. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 60: p. 821, 1993.
- [68] Y. ITIKAWA. The born closure approximation for the scattering amplitude of an electron-molecule collision. *theoretical chemistry accounts*, v. 105: p. 123, 2000.
- [69] KHAKOO, M. A.; SILVA, H.; MUSE, J.; LOPES, M. C. A.; WINSTEAD, C. e MCKOY, V. Electron scattering from H₂O: Elastic scattering. *Physical Review A*, v. 78: art. 052710, 2008.
- [70] BARBOSA, A. S. Tese de Mestrado: Espalhamento de elétrons por halopirimidinas e piridina, Universidade Federal do Paraná, 2013.
- [71] OLIVEIRA, G. M. de. **Simetria de moléculas e cristais**. 1ª edição, Porto Alegre: Bookman, 2009.
- [72] AFLATOONI, K.; GALLUP, G. A. e BURROW, P. D. Dissociative electron attachment in nonplanar chlorocarbons with $\pi^*\sigma^*$ -coupled molecular orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, v. 132: p. 094306, 2010.
- [73] MOREIRA, G. M.; BARBOSA, A. S.; PASTEGA, D. F; BETTEGA, M. H. F. Low-energy electron scattering by carbon tetrachloride. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 49: p. 035202, 2016.
- [74] SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; ELBERT, S. T.; GORDON, M. S.; JENSEN, J. H.; KOESKI, S.; MATSUNAGA, N.; NGUYEN, K. A.; SU, S.

- J.; WINDUS, T. L.; DUPUIS, M. e MONTGOMERY, J. A. GAMESS: General Atomic and Molecular Eletronic Structures Systems. *Journal of Computational Chemistry*, v. 14: p. 1347, 1993.
- [75] BODE, B. M. e GORDON, M. S. Macmolplt: A graphical user interface for gamess. *Journal of Molecular Graphics and Modeling*, v. 16: p. 133, 1998.
- [76] BETTEGA, M. H. F. Elastic collisions of low-energy electrons with SiY₄ (Y = Cl, Br, I) molecules. *Physical Review A*, v. 84: art. 052725, 2011.
- [77] GIANTURCO, F. A.; LUCHESE, R. R.; LANGER, J.; MARTIN, I.; STANO, M.; KARWASZ, G. e ILLENBERG, E. Modelling electron induced processes in condensed formic acid: Resonant states of (HCOOH)₂ at low energies. *The European Physical Journal D*, v. 35: p. 417, 2005.
- [78] LOPES, M. C. A.; SILA, D. G. M.; BETTEGA, M. H. F.; da COSTA, D.F.; LIMA, M. A. P; KHAKOO, M. A.; WINSTEAD, C. e MCKOY, V. . Low Energy Electron Scattering from Fuels. *Journal fo Physics: Conference Series*, v. 388: art. 012014, 2012.
- [79] NAKANO, T. e SUGAI, H. Crsoss section measurements for electron-impact dissociation of SiF₄ into neutral radicals. *Journal Physics D: Applied Phycics*, v. 26: p. 1909, 1993.
- [80] MAKOCHEKANWA, C.; KAWWATE, H.; SUEOKA, O.; KIMURA, M.; KITAJIMA, M.; HOSHINO, M. e TANTAKA, H. Total and elastic cross-sections of electron and positron scattering from C₃H₄ molecules (allene and propyne). *Chemical Physics Letters*, v. 368: p. 82, 2003.
- [81] ALLAN, M. Experimental study of vibrational excitation of allene by slow electron impact: Vibronic coupling in the short-lived negative ion states. *The Journal of Chemical Physics*, v. 100: p. 5588, 1994.
- [82] LOPES, A. R. e BETTEGA, M. H. F. Elastic scattering of low-energy electrons by C₃H₄ isomers. *Physical Review A*, v. 67: art. 032711, 2003.

- [83] LOPES, A. R.; BETTEGA, M. H. F.; VARELLA, M. T. do N. e LIMA, M. A. P. Cross-sections for rotational excitations of C_3H_4 isomers by electron impact. *The European Physical Journal D*, v. 37: p. 385, 2006.
- [84] SANCHEZ, S. d'A.; LOPES, A. R.; BETTEGA, M. H. F.; LIMA, M. A. P. e FERREIRA, L. G. Polarization effects in the elastic scattering of low-energy electrons by C_3H_4 isomers. *Physical Review A*, v. 71: art. 062702, 2005.
- [85] SZMYTKOWSKI, C. e KWITNEWSKI, S. Total cross sections for electron scattering with some C_3 hydrocarbons. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular, and Optical Physics*, v. 35: p. 3781, 2002.
- [86] STALEY, S. W. e STRNAD, J. T. Calculation of the energies of π^* negative ions states by the use of Koopmans' theorem. *Journal of Physical Chemistry*, v. 98: p. 116, 1994.